

bunden vorhandene Metalle in dem entstandenen Metaphosphat auf, während SiO_2 ausgeschieden wird u. als undurchsichtige Masse, Kieselskelett genannt, in der sonst klaren Perle umherschwimmt.

2. Die konz. wäss. Lös. der durch Aufschließen (s. oben) erhaltenen Alkalisilicate geben mit HCl gallertige Fällungen von Kieselsäuren, lösl. in Alkalilaugen; verd. Lös. werden durch HCl nicht gefällt (S. 236₁).

3. In Säuren unl. Silicate müssen zum Nachweis u. zur quantit. Best. der in ihnen enthaltenen Metalle aufgeschlossen, d. h. durch Säuren zersetzbar gemacht werden; dies geschieht entweder durch Erwärmen mit HF , wobei das Si als flüchtiges SiF_4 entweicht u. die Metalle als Fluoride gelöst werden (S. 190), z. B. $\text{AlKSi}_3\text{O}_8 + 16\text{HF} = 3\text{SiF}_4 + \text{AlF}_3 + \text{KF} + 8\text{H}_2\text{O}$, oder durch Schmelzen der feingepulverten Silicate mit Alkalicarbonat, wobei wasserlös. Alkalisilicate u. durch Säuren zersetzbare Metalloxyde entstehen, z. B. $\text{AlKSi}_3\text{O}_8 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaO} + 2\text{CO}_2 + 3\text{K}_2\text{SiO}_3$.

II. Metalle und deren Verbindungen.

Allgemeines über Metalle und deren Einteilung.

Die Einteilung geschieht nach dem period. System, abgesehen von den S. 140 betrachteten Radioelementen, in folgende Gruppen:

1. Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Lithium heißen Alkalimetalle; sie treten fast nur einwertig auf.
2. Calcium, Barium, Strontium heißen Erdalkalimetalle; sie treten fast nur zweiwertig auf.
3. Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium treten fast nur zweiwertig auf.
4. Kupfer, Silber, Quecksilber treten ein- u. zweiwertig auf.
5. Aluminium, Gallium, Indium, Thallium heißen Erdmetalle; sie treten vorwiegend dreiwertig auf.
6. Cer, Scandium, Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Erbium usw. heißen seltene Erdmetalle; sie treten nur dreiwertig auf.
7. Zinn, Blei, Germanium, Titan, Zirkonium, Thorium schließen sich den Elementen der Kohlenstoffgruppe an u. treten dementspr. vorwiegend zwei- u. vierwertig auf.
8. Wismut, Vanadium, Tantal, Niob schließen sich an die Stickstoffgruppe an u. treten dementspr. vorwiegend drei- u. fünfwertig auf.
9. Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran treten sehr verschiedenwertig, namentlich aber drei- u. sechswertig auf.
10. Mangan, Kobalt, Eisen, Nickel treten vorwiegend zweiwertig auf.
11. Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Osmium heißen Platinmetalle; sie treten namentlich zwei- u. vierwertig auf.
12. Gold tritt ein- u. dreiwertig auf.

Die Schwermetalle (S. 239) der Platingruppe u. Gold finden sich nur ungebunden (gediegen oder regulinisch), Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismut, Blei gebunden u. frei, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel gediegen nur im Meteoreisen.

Die übrigen Schwermetalle finden sich nur gebunden als Mineralien, die, wenn sie schwer u. glänzend sind, Erze heißen.

Die Leichtmetalle (S. 239), d. h. die Elemente der Kalium-, Calcium-Aluminiumgruppe, das Magnesium, Beryllium u. die seltenen Erdmetalle, finden sich nur als Mineralien u. Gesteine.

Mineralien heißen feste, homogene, anorg. Naturprodukte, meist aus Metallen oder deren Verb. bestehend; treten Mineralien einzeln oder miteinander gemengt fels- oder gebirgsbildend auf, so heißen sie Gesteine.

1. Darstellung der Metalle.

Die Anlagen zur Verarbeitung der Erze u. Gesteine heißen Hütten (Erz-, Glas-, Ziegelhütten usw.) u. daher heißt die Metallurgie oder Lehre von der Darst. der Metalle auch Hüttenkunde u. die Methoden der Darst. Hüttenprozesse.

Gediegen vorkommende Metalle trennt man von dem sie begleitenden Gesteinen (Gangart, taubes Gestein) durch Ausschmelzen auf schräger Unterlage (sog. Ausseigern, s. Zinn u. Blei), durch Schlämmen des gepochten, d. h. zerkleinerten Gesteins (s. Gold) oder durch Dest. (s. Quecksilber).

Erze erfordern meist verwickelte Darstellungsmethoden; oft sind sie von anderen Mineralien begleitet, die durch Aufbereitung entfernt werden, d. h. durch Schlämmen, Aussuchen, Auswaschen, den Magneten usw.

Je mehr Mineralien zerkleinert werden, desto schwerer erfolgt das Absetzen, d. h. die Trennung nach dem spezif. Gew. durch Schlämmen; mischt man aber solche Suspensionen innig mit etwas Öl, so werden nur best. Mineralien von diesem umhüllt (z. B. die meisten Schwefelerze) u. bläst man dann Luft oder CO₂ in die Suspension, so steigen nur die ölüberzogenen Teilchen als Schaum in die Höhe u. werden sofort abgeschöpft (Schaumschwimm- oder Fluatationsverfahren).

Metalloxyde werden meist durch Erhitzen mit Kohle reduziert; bei manchen gelingt dies nur bei der hohen Temp. des elekt. Ofens oder durch Erhitzen mit Aluminium; versch. Schwermetalle werden nur durch letztere Methode rein erhalten, z. B. Chrom, Molybdäm, Wolfram, Mangan, Eisen, da sie bei der Reduktion mit Kohle zugleich Karbide bilden.

Metallsulfide werden entweder durch Erhitzen an der Luft in O-Verb. übergeführt (Röstarbeit) u. diese dann mit Kohle reduziert, oder es wird durch Erhitzen mit billigeren Metallen, z. B. mit Eisen, der Schwefel an diese gebunden (Niederschlagsarbeit).

Oder die Sulfide werden durch Rösten in Sulfate verwandelt u. aus deren wäss. Lös. das Metall durch billigere Metalle oder durch den elekt. Strom gefällt (s. Kupfer).

Leichtmetalle (S. 239) werden, da sie sich aus ihren verbreiteten Silicaten direkt schwer abscheiden lassen, aus ihren geschmolzenen natürlichen oder dargestellten Chloriden im großen durch Elektrolyse, im kleinen durch Erhitzen mit Natrium erhalten oder durch Erhitzen ihrer Oxyde mit Magnesium; die Chloride der seltenen Erdmetalle werden durch andere Metalle meist nicht reduziert.

Die so gewonnenen mehr oder minder reinen Metalle, die sog. Werkmetalle, werden weiter gereinigt (raffiniert), was z. B. beim Zink u. Blei durch Ausseigern, bei Silber u. Kupfer durch Elektrolyse derselben, beim Quecksilber durch Dest. erfolgt.

Bei reduzierenden Schmelzprozessen muß das Zusammenschmelzen der

Erze sowie der abgeschiedenen Metalle durch den Zuschlag erleichtert werden (s. Darst. des Roheisens); bei den Hüttenprozessen als Zwischenprodukte auftretende Metallsulfide heißen Lechen oder Steine, Metallarsenide u. -antimonide heißen Speisen (s. Kupfer u. Kobalt).

2. Eigenschaften der Metalle.

Physik. Eigensch. Metalle stimmen in ihren Eigensch. viel mehr überein, wie Nichtmetalle; sie zeigen, namentlich poliert, Metallglanz, feinverteilt sind sie glanzlose Pulver; sie sind gute Leiter der Wärme u. Elekt., bei gew. Temp., außer Quecksilber, fest u. nur einzelne (z. B. Gold, Silber) lassen, in sehr dünne Schichten gehämmert, Licht hindurch.

Wie alle Stoffe werden Metalle zum Teil vom Magnetpol angezogen, zum Teil abgestoßen; Eisen, Kobalt, Nickel u. einige Manganlegierungen können magnetisch gemacht werden. Kompakt sind Metalle in keinem Lösungsmittel unverändert lösl., lassen sich aber alle in kolloide Lös. überführen (S. 89) u. aus diesen Lös. meist in kolloider fester Form abscheiden (S. 87, S. 88).

Kolloide Metalle finden Anw. in der Medizin, ferner Platin u. Nickel als Katalysatoren zu Synthesen, Wolfram zu Glühlampenfäden.

Die Farbe der Metalle ist weiß bis bläulichgrau; nur Kupfer ist rot, Gold gelb, Wismut rötlichweiß; sie kristallisieren regulär, außer einigen von mehr metalloidem Charakter (z. B. Wismut u. Zinn).

Ihr spezif. Gew. schwankt von 0,59, dem spez. Gew. des Lithiums, bis 22,5, dem spez. Gew. des Osmiums; Metalle, deren spez. Gew. unter 5 ist, heißen Leichtmetalle, die übrigen Schwermetalle.

Sie sind alle schmelzbar u. verdampfbar, viele aber erst bei der hohen Temp. des elekt. Ofens. Quecksilber hat den niedrigsten Schmelzpunkt von -40° , Wolfram den höchsten von 2900° ; Kalium schmilzt bei 63° , Zink bei 433° , Kupfer bei 1100° , Chrom bei 1500° , Platin bei 1780° , Iridium bei 2000° , Osmium bei 2500° .

Ihre Flüchtigkeit entspricht ihrer Schmelzbarkeit; so verdampft Quecksilber bei 360° , Kalium bei 780° , Zink bei 920° , Kupfer gegen 2300° , Gold gegen 2500° , Chrom über 3000° .

Sie sind geschmeidig u. zähe; d. h. sie können in Blatt- oder Drahtform gebracht werden; nur Wismut u. Zinn sind spröde (s. oben).

Metalldämpfe zeigen nicht mehr die charakt. Eigensch. der Metalle; sie sind durchsichtig, haben keine metallische Leitfähigkeit u. sind mit anderen Gasen mischbar; ihre Mol. bestehen nur aus einem Atom.

Die Schwankungen mancher Konstanten der physik. Eigensch. (z. B. beim spezif. Gew., der elekt. Leitfähigkeit), beruhen darauf, daß sie oft chemisch trennbare Gemenge von allotropen Modif. sind, die leicht, z. B. beim Erhitzen, ineinander übergehen.

Chem. Eigensch. Metalle verbinden sich nicht nur mit Nichtmetallen, sondern auch mit anderen Metallen zu Legierungen (S. 240).

Verb. der Metalle mit den Nichtmetallen haben nicht mehr die Eigensch. der Metalle; von den Oxyden treten nur wenige (sauerstoffreiche) als Säureanhydride, die meisten aber als Basenanhydride auf.

Auf ihre geschmolzenen oder in W. gelösten Verb. mit Nichtmetallen wirkt der elekt. Strom stets so ein, daß sich das Metall am neg. Pol abscheidet (s. S. 156).

Uedle Metalle oxydieren sich beim Liegen oder Erhitzen an der Luft u. zersetzen W. bei gew. oder höherer Temp. (s. S. 156₃).

Edle Metalle (Gold, Platin, Silber) verändern sich nicht beim Liegen

oder beim Erhitzen an der Luft, zersetzen W. auch bei höherer Temp. nicht u. ihre indirekt erhaltbaren Oxyde zerfallen beim Erhitzen in Metall u. O.

Quecksilber u. einige Platinmetalle, die sich zwar beim Erhitzen an der Luft oxydieren, aber beim Glühen wieder in O u. Metall zerfallen, zählt man meistens auch zu den Edelmetallen.

Manche Metalle wirken stark reduzierend, namentlich Zn, Mg, Al; manche namentlich Pt, Pd, Ni, U wirken als Katalysatoren (S. 112).

Mit H verbinden sich viele Metalle zu kristallin. nichtflücht. Verb., die W. zerlegt; den Nichtmetallen nahestehendes Wismut, Blei, Zinn, Germanium, bilden gasförmige H-Verb.

Die Verb. mit Halogenen werden meist, im Gegensatz zu denen der Nichtmetalle, von W. nicht zerlegt.

Die Verb. mit Stickstoff, Bor, Phosphor, Silicium, Kohlenstoff sind selbst bei der hohen Temp. des elekt. Ofens nicht flüchtig u. wurden, außer den Eisencarbiden, schon bei den betr. Nichtmetallen besprochen.

Die H-Atome der Säuren können Metalle unter Salzbild. ersetzen.

Auf ihre Salze, bzw. auf ihre lösl. Verb. mit Nichtmetallen, wirkt der elekt. Strom stets so ein, daß sich das Metall am neg. Pol abscheidet.

Die Hydroxyde der drei- u. höherwertigen Metalle zerfallen leicht in Metalloxyde u. W., sind also nur schwache Basen u. verhalten sich gegen starke Basen wie schwache Säuren.

Die Bildung der Salze erfolgt durch Einw. der betr. Säuren auf die Metalle, bzw. auf deren Metalloxyde, Metallhydroxyde, Metallcarbonate usw., falls die Metalle von der betr. Säure nicht angegriffen werden.

Je leichter Metalle oxydiert werden, desto leichter werden sie auch von Säuren unter Salzbild. gelöst; hierbei machen die betr. Metalle den H der Säuren frei, aus HNO_3 entwickeln sie meist NO , aus konz. H_2SO_4 stets SO_2 . Auch der Dispersionsgrad beeinflusst die Löslichkeit.

Manche Metalle werden nur von verd., nicht aber von konz. Säuren angegriffen; diese Passivität der Metalle wird entweder dadurch bedingt, daß die H-Jonen der Säure eine höhere elekt. Spannung haben wie das betr. Metall (S. 131), oder daß die Metalle eine feine schützende Gasschicht adsorbieren (S. 74), oder daß bei Anw. von HNO_3 sich die Metalle mit einer feinen Schicht von unl. höheren Oxyden überziehen (s. Aluminium, Chrom, Eisen).

Abhängigkeit der chem. Eigensch. der Metalle von ihrer Stellung in der Spannungsreihe s. S. 131, Lösungstension der Metalle s. S. 130.

3. Legierungen der Metalle.

Legierungen sind durch Zusammenschmelzen versch. Metalle erhaltene mech. Gemenge oder feste Lös., seltener chem. Verb. (Unterscheidung s. S. 78); manche Metalle mischen sich geschmolzen in jedem Verhältnis, die meisten aber nur in beschränktem Maße; chem. ähnliche Metalle legieren sich leichter, bzw. bilden Mischkrist (S. 58).

Legierungen zeigen meistens das mittlere Verhalten der Metalle, aus denen sie bestehen, so daß man durch die Wahl geeigneter Metalle Legierungen von praktisch wichtigen Eigensch. erhalten kann; die Legierungen mit Quecksilber heißen auch Amalgame (malagma, weiche Masse).

In der Praxis sucht man das Kristallisieren von Legierungen zu vermeiden, da dieses deren Festigkeit, Dehnbarkeit usw. vermindert.

Magnetisierbare Legierungen (Heuslersche Leg.) bildet Mangan mit Sn, As, Sb, Bi, Al, mit Bor legiert kann es dauernd magnetisch gemacht werden; andererseits gibt Eisen mit Mangan eine nichtmagnetisierbare Legierung.

Manche Legierungen nehmen ein größeres, manche ein kleineres, manche das gleiche Volum ein, wie die betr. Metalle, so daß aus deren spezif. Gew. sich das der Legierung nicht berechnen läßt.

Die Farbe der Legierungen ist verschieden, je nach den Bestandteilen u. den Mengen derselben; z. B. ist eine Legierung des roten Kupfers mit 10 bis 18 Proz. weißem Zinn gelbrot bis gelb, mit 30 Proz. Zinn weiß.

Die elekt. Leitfähigkeit ist meist geringer, Härte u. Zähigkeit meist größer als bei den einzelnen Metallen, der Schmelzpunkt liegt tiefer, der Siedepunkt höher wie derjenige der Bestandteile, bzw. des als Lösungsmittel dienenden Metalls (Analogie mit flüss. Lös. u. Anw. zur Best. des Mol.-Gew. von Metallen (S. 19), z. B. ist eine Legierung von Kalium (Schmelzp. 62°) mit Natrium (Schmelzp. 96°) flüssig wie Quecksilber. Werden die Mengen der Bestandteile geändert, so ändert sich der Schmelzpunkt; z. B. schmilzt eine Legierung von 15 T. Wismut, 8 T. Blei, 4 T. Zinn u. 3 T. Kadmium (Lipowitzsches Metall) bei 60°, beim Verhältnis von 16:18:4:4 (Woodsches Metall) aber erst bei 70°. Verhalten der geschmolzenen Legierung beim Erstarren u. Bild. von eutekt. Legier. s. S. 73.

Säuren greifen Legierungen oft schwerer an als deren Bestandteile, andererseits lösen auch Säuren manche Legierungen, welche ein für sich in Säuren unlös. Metall enthalten (s. Platinmetalle); aus Gold-Silberlegier. wird das Silber von HNO_3 erst gelöst, wenn auf 1 T. Gold 3 T. Silber kommen (Quartscheidung, Quartation); eine Legier. von 56 T. Kupfer u. 44 T. Zink wird von HNO_3 kaum angegriffen; Legier. von 60 T. Chrom, 35 T. Eisen u. 5 T. Molybdän widerstehen sogar heißem Königsw.

Zur Untersuchung von Legierungen u. Metallen zur Beurteilung von deren Brauchbarkeit in der Technik dient die Metallographie, d. h. die Betrachtung der durch Schleifen u. Polieren blank gemachten Metalloberfläche durch das Mikroskop im auffallenden Lichte unter Anw. von Wärme, versch. Lösungs- u. Poliermitteln, wobei für die Beurteilung eine Reihe von charakt. Bildern erhalten wird.

Oberflächenveredelung von Legierungen u. Metallen, d. h. deren Überziehen mit einem anderen, teureren Metall, das gegen chem. Einflüsse widerstandsfähiger ist oder eine bessere Farbe hat, erfolgt am einfachsten durch Aufwalzen (Plattieren) des betr. Metalls, z. B. plattiert man so Eisen mit Nickel, Kupfer mit Gold oder Silber oder Aluminium, oder durch Eintauchen des schwerschmelzbaren Metalls in das geschmolzene edlere, z. B. verzinkt man so Kupfer oder verzinkt Eisenblech. Auch durch Eintauchen von Metallen in die Lös. von Salzen edlerer Metalle wird letzteres abgeschieden (S. 131).

Im größten Umfang aber werden solche Überzüge unter Anw. des elekt. Stromes hergestellt (Galvanostegie S. 128), wie beim Silber u. Gold näher angegeben wird. Feine Überzüge von Metalloxyden dienen als Schutzmittel (s. Eisen u. Email); auch behandelt man Metalle, um ihnen ein gleichartigeres Aussehen zu geben, kurz mit verd. H_2SO_4 , Messing auch mit HNO_3 , wodurch die oberflächliche Oxydschicht gelöst wird. (Abbrennen oder Beizen.)

Elemente u. Verbindungen der Alkalimetallgruppe.

Lithium. Natrium. Kalium. Rubidium. Cäsium.

Diese Elemente treten fast nur einwertig auf, sind bei gew. Temp. weich, leicht schmelzbar, bei starkem Erhitzen (bei O-Abschluß) flüchtig; ihnen schließt sich, wegen der Ähnlichkeit seiner Salze, das einwertige, frei unbekanntes Radikal Ammonium (NH_4) an.

Mit dem Atomgew. nimm das spezif. Gew. u. die chem. Energie zu,

der Schmelz- u. Siedepunkt ab. Sie oxydieren sich schon bei gew. Temp. u. werden daher unter Petroleum aufbewahrt, zersetzen W. heftig schon in der Kälte, unter Bild. von Hydroxyden (den Alkalien oder Alkali-hydroxyden), welche bei hoher Temp. ohne Zersetzung flüchtig u. in wäss. Lös. (Alkalilaugen genannt) die stärksten Basen sind; dementspr. ist ihre Einw. auf Säuren, unter Bild. von Salzen, äußerst heftig.

Ihre Carbonate, Sulfate, Phosphate, Sulfide sind wasserlösl., die Carbonate u. Phosphate aller anderen Metalle wasserunlöslich.

Mit Sauerstoff bilden sie Oxyde, z. B. Na_2O , und Peroxyde, z. B. Na_2O_2 , K_2O_4 , von denen letztere mit W. oder verd. Säuren O, bzw. H_2O_2 bilden (S. 167) u. daher techn. Anw. finden.

Mit Kohlenstoff bilden sie Carbide, z. B. Na_2C_2 , Li_2C_2 , welche W. unter Entw. von Acetylgas zersetzt: $\text{Na}_2\text{C}_2 + 2\text{HOH} = 2\text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_2$.

Mit Halogenen, Schwefel, Phosphor verbinden sie sich unter Feuererscheinung zu Haliden, Sulfiden, Phosphiden, z. B. zu KCl , Na_2S , Li_3P .

Mit Wasserstoff bilden sie bei 300° krist., weiße Hydride, die W. zerlegt, z. B. $\text{KH} + \text{HOH} = \text{KOH} + 2\text{H}$. Nitride sind nur vereinzelt bekannt.

1. Kalium.

Atomgewicht 39,1 = K. Entdeckt von H. Davy 1807.

Vork. 1. Im Mineralreich nur in seinen Salzen; Kaliumchlorid u. Kaliumsulfat gelöst namentlich im Meerw., Salzquellen u. Mineralw. Doppelsalze derselben mit Magnesiumchlorid u. -sulfat bilden in Nordwestdeutschland mächtige Lager, meist über Steinsalz, die auch Borsäure- u. Bromverb. enthalten; diese heißen Abraumsalze, auch Kalisalze, Staßfurterisalze, weil sie abgeräumt werden müssen, um zum Steinsalz zu gelangen.

Abraumsalze dienen als wertvolle Düngemittel (Kalidünger), sowie zur fast ausschließlichen Darst. der anderen Kaliumsalze.

Kaliumdoppelsalze sind verbreitet in vielen Gesteinen, z. B. Kaliumaluminiumsilicat als Kalifeldspat (Orthoklas), Leucit u. Kaliglimmer (Muskovit); durch deren Verwitterung gelangen die Kaliumverb. in die Ackererde, werden dort festgehalten u. gehen dann aus dieser in die Pflanzen über, während gelöste Natriumverb. die Ackererde durchfließen u. so sich schließlich im Meerw. anhäufen.

2. Im Tierreich namentlich in den organisierten Teilen, ferner in Eiern, Milch, Harn, Kot, Wollschweiß.

3. Im Pflanzenreich namentlich in den Landpflanzen; sie bleiben bei deren Verbrennung in der Asche zurück, wobei die organ. K-Salze in Carbonate übergehen (Darst. von Kaliumcarbonat, K_2CO_3 , Pottasche, aus der Asche von Landpflanzen usw.); Kaliumnitrat, KNO_3 , (Salpeter) findet sich als Verwesungsprodukt im Erdboden (S. 203).

Darst. 1. Zuweilen noch durch Glühen von Kaliumcarbonat (K_2CO_3) oder Kaliumhydroxyd (KOH) mit Kohle: $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = 2\text{K} + 3\text{CO}$.

Man verdichtet die Kaliumdämpfe in Petroleum, wobei sich ein Teil des Kaliums mit dem Kohlenoxyd zu explosivem gelbem Kohlenoxydkalium (COK)₆ verbindet, was die Darst. gefährlich macht.

2. Durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumhydroxyd, KOH , (schwieriger von Kaliumchlorid), wobei sich an der Kathode K, an

der durch eine poröse Scheidewand getrennten Anode HO-Gruppen abscheiden, die sofort in $H_2O + O$ zerfallen.

3. Durch Elektrolyse von wäss. Kaliumchloridlös. erhält man an der Anode Chlor, an der Kathode aber Wasserstoff, da sich das dort abgeschiedene K mit W. sofort umsetzt (s. unten). Dieser sog. elektrolytische Chloralkaliprozeß ist von großer Bedeutung, da mit demselben je nach der Anordnung außer den Hydroxyden auch die Hypochlorite, Chlorate u. Perchlorate der Alkalimetalle erhalten werden können.

Hindert man nämlich nicht die Vermischung des gebildeten Chlors mit dem Alkalihydroxyd durch eine Scheidewand, so wirkt das Chlor auf das Alkalihydroxyd unter Bild. von Alkalihypochloritlös., die statt Chlorkalk direkt Anw. in den Bleichereien findet: $2KOH + 2Cl = KCl + KOCl + HOH$; elektrolysiert man noch weiter, so geht Alkalihypochlorit in Alkalichlorat, $KClO_3$ über, u. bei Fortsetzung des Prozesses entsteht Alkaliperchlorat, $KClO_4$; in der Technik werden so nur die billigeren Natriumverb. dargestellt.

Da die bei diesem Prozeß erhaltene Alkalilauge stets Chlorverb. enthält, so scheidet man zur Darst. reiner Alkalilauge zuerst das Alkalimetall ab, indem man eine Kathode aus Quecksilber verwendet; dadurch amalgamiert sich das Metall bei seiner Abscheidung sofort mit dem Quecksilber u. wird als Amalgam, namentlich als Kathode u. bei Gegenwart von Chloriden, von W. nur langsam zersetzt; das Amalgam wird getrennt u. mit reinem W. geschüttelt, wobei es sich rascher zersetzt: $HgNa_2 + 2H_2O = Hg + 2NaOH + 2H$.

Eigensch. Silberglänzendes, weiches Metall, bei 0° spröde, vom spez. Gew. 0,86, bei $62,5^\circ$ schm., bei 757° als grüner Dampf flüchtig.

Geschmolzen entzündet es sich u. verbrennt mit violetter Flamme zu gelbem Kaliumtetroxyd, K_2O_4 ; W. zersetzt es unter Bild. von gelöstem Kaliumhydroxyd unter Freiwerden von H, wobei sich soviel Wärme entwickelt, daß sich der H entzündet u. durch mitverflüchtigendes Kalium mit violetter Flamme verbrennt: $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$.

a. Verbindungen des Kaliums.

Wichtige Verb. sind Kaliumhydroxyd (Ätzkali), KOH , u. dessen wäss. Lös. (Kalilauge), ferner Kaliumnitrat (Salpeter), KNO_3 , ein Produkt der Verwesung N-haltiger organ. Verb. bei Anwesenheit von Kaliumverb. (S. 203), Kaliumchlorat, $KClO_3$ (S. 245), durch Einw. von überschüssigem Chlor auf warme Kalilauge erhalten (S. 184) u. Kaliumearbonat (Pottasche), K_2CO_3 , aus der Asche der Landpflanzen u. Abwässer der Wollwäschereien usw., im Großen wie Na_2CO_3 , erhalten.

Kaliumoxyd, K_2O , wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Kaliumperoxyd mit Kalium: $K_2O_2 + 2K = 2K_2O$, oder von Kaliumnitrit mit Kalium: $KNO_2 + 3K = 2K_2O + N$. Es ist ein kristallin. Pulver, das mit W. Kaliumhydroxyd bildet: $K_2O + H_2O = 2KOH$; an der Luft oxydiert es sich zu K_2O_2 .

Kaliumtetroxyd, K_2O_4 , entsteht beim Verbrennen von K mit viel Luft als gelbe, kristallin. Masse, die energisch oxydiert, oft unter Explosion, u. mit W. lebhaft O entwickelt: $K_2O_4 + 2HOH = 2KOH + H_2O_2 + 2O$.

Kaliumhydroxyd, KOH , Ätzkali, Kalihydrat. *Bild.* Durch Einw. von K, K_2O oder K_2O_4 auf W. (Prozesse vorstehend).

Darst. 1. Durch Elektrolyse einer wäss. Lös. von Kaliumchlorid (s. oben Kaliumdarst. 3).

2. Durch Kochen einer Kaliumcarbonatlös. mit gelöschtem Kalk, wobei sich unl. Calciumcarbonat absetzt: $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$.

Die nach 1 u. 2 erhaltenen Lös. werden in Nickel- oder Silberschalen zur Trockne verdampft, da konz. Lös. Eisen u. Porzellan angreifen.

Eigensch. Kristallin. Massen, bei Rotglut schmelzend, bei hoher Temp.

unzersetzt flüchtig, an feuchter Luft zerfließend u. aus ihr CO_2 anziehend; es zerstört organisierte Stoffe u. dient deshalb als Ätzmittel; geschmolzen wirkt es auf viele org. Verb. unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs oxydierend.

In Stangen gegossen heißt es *Kali causticum fusum, Kalium hydroxydatum, Kal. hydricum fusum, Lapis causticus Chirurgorum, Ätzstein. Beim Lösen in Wg. bleiben Beimengungen zurück u. man erhält so das sehr reine Kalium causticum alcohole depuratum.

In W. u. Wg. ist es mit stark alkalischer Reaktion lösl. (Bild. von HO-Ionen); die Lös. in Wg. heißt Tinctura kalina, Liqueur Kali caustici spirituosus, die 15-proz. Lös. in W. heißt Kalilauge, *Liqueur Kali caustici. Sie scheidet, da sie die stärkste aller Basen enthält, aus den Metallsalzlös. aller anderen Gruppen die Metalle als Hydroxyde, bzw. Oxyde ab; z. B. $\text{FeSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ (Darst. der Metallhydroxyde).

Kaliumsulfid, K_2S , Schwefelkalium, erhält man durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle als dunkelrote, kristallin. Masse: $\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 4\text{CO}$; dasselbe verwandelt sich beim Liegen an der Luft in Kaliumthiosulfat u. Kaliumhydroxyd: $2\text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{O} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH}$.

Durch Vermischen von Kaliumhydroxyd- mit Kaliumhydroxydlös. erhält man es in Lös.: $\text{KSH} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, aus der sich beim Verdunsten Krist. der Formel $\text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ abscheiden; s. ferner Sulfide S. 171.

Kaliumhydroxyd, KSH, Kaliumsulfhydrat, wird in Lös. durch Sättigen von Kalilauge mit H_2S erhalten: $\text{KOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{KSH} + \text{H}_2\text{O}$; beim Verdunsten dieser Lös. im Vakuum erhält man es in farblosen Krist. der Formel $2\text{KSH} + \text{H}_2\text{O}$, die beim Erhitzen das W. abgeben, worauf man wasserfreies KSH als gelbliche Masse erhält. Weitere Eigensch. s. Sulfide, S. 171.

Kaliumpolysulfide, Kaliumpolysulfurete, z. B. K_2S_2 , K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 , erhält man durch Zusammenschmelzen von K_2S , mit der entspr. Menge S als rote oder gelbe Massen, leichtlösl. in W.; sie werden durch Säuren unter Abscheidung der entspr. Wasserstoffpersulfide (S. 172), bzw. unter Entwicklung von H_2S u. Abscheidung von fein verteiltem S (Schwefelmilch, S. 170) zersetzt.

Schwefelleber, Hepar Sulfuris, heißen Gemenge von Kaliumpolysulfiden mit Kaliumthiosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$) oder Kaliumsulfat (K_2SO_4), durch Glühen von Kaliumcarbonat mit S erhalten; es sind zerfließliche, in W. leicht lösl., leberbraune Massen (daher der Name). *Kalium sulfuratum besteht aus Kaliumtrisulfid u. Kaliumthiosulfat, da es nur durch Schmelzen dargestellt wird: $3\text{K}_2\text{CO}_3 + 8\text{S} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{S}_3 + 3\text{CO}_2$; wird die Hitze gesteigert, so geht das Kaliumthiosulfat teilweise oder ganz in Kaliumsulfat über.

Kaliumchlorid, KCl, Chlorkalium, Digestivsalz, Kalium chloratum. *Vork.* In den Abraumsalzen als Sylvin fast rein, mit Magnesiumsalzen (s. diese) als Carnallit u. Kainit; gelöst im Meerw., in den Salzsolen, in den Pflanzen, den tierischen Flüss. u. Geweben. Rohes KCl dient als Düngemittel (sog. 40-proz. Kalisalz) u. zur Darst. anderer K-Verb.

Darst. 1. Es krist. direkt aus heißges. Carnallitlös. beim Erkalten aus.
2. Durch Einw. von HCl auf Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat usw.

Eigensch. Glänzende Würfel, lösl. in 3 T. W., bei 780° schm.

Kaliumbromid, KBr, Bromkalium, *Kalium bromatum. *Darst.*
1. Man löst Brom in heißer Kalilauge, wobei Kaliumbromid u. Kaliumbromat entsteht: $6\text{Br} + 6\text{KOH} = 5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; die Lös. verdampft man zur Trockne u. glüht mit Kohle, wodurch das Kaliumbromat zu KBr reduziert wird; hierauf löst man in W., filtriert u. dampft ab.

2. Man versetzt Eisenpulver unter W. mit Br., wobei eine Lös. von Ferrobromid entsteht, aus welcher Kaliumcarbonat Ferrocyanat fällt, während KBr gelöst bleibt u. durch Abdampfen erhalten wird (s. Kaliumjodid 2).

Eigensch. Glänzende Würfel, lösl. in 3 T. W.

Kaliumjodid, KJ, Jodkalium, *Kalium jodatatum.

Darst. 1. Analog dem Kaliumbromid (s. dieses 1).

2. Man verreibt soviel Jod mit Eisenpulver unter W., daß sich Ferriiodidlös. Fe_3J_8 ($2\text{FeJ}_3 + \text{FeJ}_2$) bildet; hierauf wird die Lös. mit Kalium-

carbonat erhitzt, wobei Ferroferrioxyd ausfällt u. das gel. Kaliumjodid wird durch Abdampfen erhalten: $\text{Fe}_3\text{J}_8 + 4\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{KJ} + 4\text{CO}_2$.

Eigensch. Würfel, lösl. in 0,75 T. W. Die wäss. Lös. löst Jod, ferner viele in W. unlösl. Jodverb. zu Doppelsalzen, z. B. $\text{HgJ}_2 + 2\text{KJ}$.

Kaliumchlorat, KClO_3 , chlorsaures Kalium, *Kalium chloricum.

Darst. 1. Durch Einleiten von Chlor in heiße, konz. Kalilauge (s. Chlorate).

2. Warme Kalkmilch, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sättigt man mit Cl u. zersetzt das entstehende Calciumchlorat mit Kaliumchloridlös.: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{KCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{KClO}_3$, wobei statt KCl fast wertloses CaCl_2 als Nebenprodukt entsteht.

Die Lös. werden abgedampft, wobei schwerl. KClO_3 zuerst auskrist.

3. Durch Elektrolyse von Kaliumchloridlös., ohne Scheidewand (S. 243,3).

Eigensch. Blättchen von charakt. Geschmacks, lösl. in 16 T. kaltem W., bei 334° schm. Anw. zur Darst. von Sauerstoff S. 159, zu Zündhölzern S. 185, zu Sprengstoffen S. 206. *Eigensch.* S. 185.

Kaliumperchlorat, KClO_4 , überchlorsaures Kalium, in kleiner Menge im Chilesalpeter, bildet schwerl. Kriställchen, durch Waschen mit W. vom mitgebildeten KCl trennbar. *Eigensch.* S. 186.

Kaliumsulfat, K_2SO_4 , schwefelsaures Kalium, *Kalium sulfuricum, findet sich in der Lava, ferner in den Abraumsalzen in Verb. mit Magnesiumsulfat als Schönit, Polyhalit, Leonit (S. 265), in geringer Menge in den meisten Pflanzen, einigen Mineralw., im Harn u. Blut. Es wird fabrikmäßig aus Schönit gefällt, indem man in dessen heiße, ges. Lös. KCl einträgt, u. bildet harte Krist. oder kristallin. Krusten, in 10 T. W. lösl.

Kaliumhydrosulfat, KHSO_4 , saures oder primäres Kaliumsulfat, findet sich als Minesit, wird als Nebenprodukt bei vielen chem. Vorgängen erhalten, bzw. durch Lösen von Kaliumsulfat in H_2SO_4 , Abdampfen usw.

Saure Krist., leichtl. in W., leicht schmelzbar, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (197°) Kaliumpyrosulfat bildend (S. 179): $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$; weiter erhitzt zerfällt es: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$.

Da dieser Zerfall erst bei etwa 600° eintritt, so dient KHSO_4 zur Zerlegung von Mineralien, die H_2SO_4 bei ihrem Siedepunkt (338°) nicht angreift.

Kaliumsulfid, K_2S , schwefligsaures Kalium, kommt krist. u. in Lös. in den Handel (*Darst.* u. *Eigensch.* S. 174); mit SO_2 gibt es

Kaliumhydrosulfid, KHSO_3 , saures Kaliumsulfid; dieses bildet erhitzt Kaliumpyrosulfid, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Kaliummetabisulfid genannt, welches große, luftbeständige Krist. bildet u. wie Natriumsulfid Anw. findet.

Kaliumnitrat, KNO_3 , salpetersaures Kalium, Salpeter. *Vork.* Im Boden warmer Länder, geringe Mengen in jeder Erde, in der N-haltige organ. Stoffe bei Anwesenheit von Kaliumverb. verwesen (S. 203,2).

Früher benutzte man diesen Vorgang zur Darst., indem man tierische Abfälle mit Holzasche aufschichtete u. mit Harn u. Jauche befeuchtete (Salpeterplantagen); nach einigen Jahren witterte Kaliumnitrat aus, wurde abgekratzt, in W. gelöst, zur Umsetzung des mitentstandenen Calciumnitrats mit Kaliumcarbonat versetzt u. wiederholt umkristallisiert.

Darst. 1. Durch Umkrist. natürlich vorkommenden Kaliumnitrats.

2. Aus der konz. Lös. von NaNO_3 (Chilesalpeter) + KCl scheidet sich beim Erhitzen NaCl ab, das entfernt wird, worauf beim Erkalten der Lös. Kaliumnitrat als sog. Konversionsalpeter auskrist.

3. Durch Einleiten von aus Luft dargestelltem NO_2 in Kalilauge (s. S. 203,2), neben leichter lösl. KNO_2 (s. unten).

Eigensch. Prismen oder kristallin. Pulver (*Kalium nitricum), lösl. in 4 T. kaltem, in 0,4 T. heißem W., stark erhitzt zuerst in O u. KNO_2 , dann in Kaliumoxyd u. N u. O zerfallend; s. ferner Nitrate, S. 205.

*Charta nitrata sind mit Kaliumnitratlös. getränkte Papiere. Schwarzes Schießpulver ist ein gekörntes Gemenge von durchschnittlich 75 Proz. KNO_3 u. je 12,5 Proz. S u. C (s. Explosionsstoffe S. 206).

Kaliumnitrit, KNO_2 , Kalium nitrosum, salpetrigsaures Kalium, entsteht durch Erhitzen von Kaliumnitrat (s. dieses) oder Schmelzen desselben

mit Blei: $\text{KNO}_3 + \text{Pb} = \text{KNO}_2 + \text{PbO}$, ferner aus Luft dargestelltem NO_2 . s. S. 203.₂. Es bildet leichtl., zerfließliche Krist.; s. auch Nitrite S. 202.

Kaliummetaarsenit, KAsO_2 , wird durch Neutralisieren der Lös. von As_2O_3 mit Kaliumbicarbonatlös. u. Abdampfen in Krist. erhalten.

*Liquor Kalii arsenicosi, Fowlersche Lös., Solutio arsenicalis Fowleri, ist eine wäss. Lös., welche 1 Proz. As_2O_3 als KAsO_2 enthält.

Kaliumcarbonat, K_2CO_3 , kohlensaures Kalium, Pottasche.

Vork. In der Asche der Landpflanzen, der Tiere u. in einigen Mineralw. Darst. roher Pottasche. 1. Aus der Lös. der Asche der Landpflanzen in W., die vorwiegend Kaliumsalze enthält (S. 247.₄).

2. Aus dem entfetteten Waschwasser der Schafrohwole.

3. Aus der bei der Entzuckerung oder Vergärung der Rübenzucker- melasse bleibenden wäss. Flüss. (der Schlempe, s. Rohrzucker).

Die nach 1. 2. 3. erhaltenen wäss. Lös. enthalten vorwiegend Kalium, welches, wie stets vorhandenes Natrium, Calcium, Magnesium usw., an org. Säuren, sowie an Schwefelsäure, Phosphorsäure u. Chlor gebunden ist.

Die Lös. werden verdampft u. der durch org. Verb. gebräunte Rückstand in Eisentöpfen (Pott = Topf) geglüht, wobei die organ. Säuren Carbonate bilden; die erhaltene rohe oder kalzinierte Pottasche, *Kal. carbon. crudum ist grau, kristallin. u. enthält bis 10 Proz. andere Salze.

Darst. gereinigter Pottasche. 1. Nur noch selten aus Rohpottasche, indem man sie in wenig W. löst, wobei ein Teil der fremden Salze ungelöst bleibt; dampft man die erhaltene Lös. ein, so scheiden sich zuerst die schwerlösl. fremden Salze ab u. beim weiteren Abdampfen gereinigte Pottasche, *Kalium carbonicum, die etwa 5 Proz. fremde Salze enthält.

2. Aus KCl der Abraumsalze nach dem Leblanc-Verfahren (S. 247).

3. Durch Einleiten von CO_2 in eine Lös. von KCl oder K_2SO_4 in der Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxyd verteilt ist, entsteht gelöstes MgCl_2 oder MgSO_4 u. das sich abscheidende Doppelsalz $\text{MgCO}_3 + \text{KHCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$; letzteres zerfällt beim Erhitzen mit W. unter Druck in unl. Magnesiumcarbonat u. gelöst bleibendes Kaliumcarbonat u. Kohlendioxyd.

Darst. reiner Pottasche. Sie ist nicht durch Umkristallisieren unreiner Pottasche zu erreichen, sondern man verarbeitet diese zu Kaliumhydrocarbonat (s. unten), das erhitzt reines K_2CO_3 liefert; früher gewann man sie durch Glühen von Weinstein, $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$, welcher dabei in K_2CO_3 u. C zerfällt, weshalb sie auch Weinstein Salz, Sal Tartari, heißt (s. unten 3).

Eigensch. Körnig kristallin. Pulver, bei hoher Temp. unzersetzt schmelzend, in gleichviel kaltem W. mit alkalischer Reaktion lösl. (S. 84) u. aus dieser konz. Lös. durch Abdampfen als $2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ auskrist.; wasserfrei zerfließt es an feuchter Luft u. dient daher zur Entwässerung org. Flüss. (S. 76).

*Liquor Kalii carbonici ist eine Lös. von 1 T. K_2CO_3 in 2 T. W.

Kaliumhydrocarbonat, KHCO_3 , saures Kaliumcarbonat, *Kalium bicarbonicum. Leitet man CO_2 in konz., wäss. Lös. von unreiner Pottasche, so fällt reines saures Kaliumcarbonat aus, da es in W. viel weniger lösl. ist als neutrales: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3$; es bildet in 4 T. W. mit alkalischer Reaktion lösl. Krist., beim Abdampfen ihrer Lös. zerfallend.

Kaliumsilicate, K_2SiO_3 usw. (s. S. 235), kieselensaures Kalium, Kalium silicicum, in vielen Mineralien enthalten, erhält man durch Schmelzen von Sand mit K_2CO_3 als glasartige Masse (Kaliwasserglas); die konz. wäss. Lös. (Liquor Kalii silicici) findet wie Natriumsilicatlös. Anw. (S. 249).

b. Erkennung der Kaliumverbindungen.

1. Sie färben nichtleuchtende Flammen violett; das Spektrum dieser Flammen zeigt eine rote u. eine violette Linie.

2. Platinichloridlös. fällt aus den mit HCl versetzten Lös. gelbes, kristallin. Kaliumplatinichlorid, K_2PtCl_6 , unl. in Weingeist.

3. Weinsäure im Überschuß fällt allmählich aus den Lös. kristallin. Kaliumhydrotartrat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ (Weinstein).

Ammoniumsalze geben ebenfalls die Reaktionen 2. u. 3., weshalb man sie vorher durch gelindes Erhitzen verflüchtigen muß.

4. Überchlorsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Natriumkobaltinitrit (s. diese) fällen ebenfalls K aus dessen gelösten Verb. als die entspr. Salze.

2. Natrium.

Atomgewicht 23 = Na. Entdeckt von H. Davy 1807.

Vork. 1. Nur in seinen Salzen; Natriumchlorid, NaCl, Kochsalz, in mächtigen Lagern als Steinsalz, ebenso Natriumnitrat, NaNO₃ als Chile-salpeter u. Natriumaluminiumfluorid AlF₃ + 3NaF als Kryolith.

Natriumdoppelsilicate sind Bestandteile vieler Mineralien u. Gesteine, u. kommen durch deren Verwitterung, z. B. von Natrium-Aluminiumsilicaten (Natronfeldspaten, S. 285) ins Erdreich; Spuren von Natriumsalzen sind stets im Luftstaube. Gelöst im Meerw., in Salzseen u. Salzquellen findet sich namentlich Natriumchlorid, NaCl, daneben auch Natriumsulfat (Glaubersalz), Na₂SO₄, u. Natriumcarbonat (Soda), Na₂CO₃.

2. Im Pflanzenreich sind organ. Natriumverb. sehr verbreitet, besonders in den Strand- u. Seepflanzen u. gehen beim Verbrennen derselben in Natriumcarbonat über, welches daher einen Hauptteil der Pflanzenaschen bildet; im Tierreich finden sich Natriumverb. namentlich in den flüss. Teilen.

Darst. Wie Kalium; bei seiner Darst. aus Natriumcarbonat u. Kohle entsteht aber keine explosive Verb. wie bei der Darst. von K.

Eigensch. Silberglänzendes, weiches Metall, vom spez. Gew. 0,97, bei 97° schm., bei 877° als farbloser Dampf flüchtig, lösl. in flüss. NH₃ mit blauer Farbe; es zersetzt W. wie K, jedoch ist die entstehende Wärme nicht hoch genug, um den H zu entzünden; geschmolzen entzündet es sich an der Luft u. verbrennt mit gelber Flamme zu Natriumperoxyd, Na₂O₂.

a. Verbindungen des Natriums.

Natriumcarbonat, Na₂CO₃, Soda. *Vork.* 1. Gelöst in großer Menge in einigen Seen warmer Länder u. in versch. Mineralw.; aus den Natronseen auskrist. bildet es als Na₂CO₃ + NaHCO₃ + 2H₂O die natürliche Soda (Trona u. Urao); in warmen Ländern wittert es aus dem Boden.

2. In großer Menge in der Asche der Strand- u. Seepflanzen, in geringer Menge in allen Pflanzen u. flüss. Teilen der Tiere.

Darst. 1. Früher ausschließlich, jetzt nur noch zum örtlichen Gebrauch, aus der Asche der See- u. Strandpflanzen analog dem K₂CO₃ (S. 246).

2. Leblanc-Verfahren (1794). Direkte Darst. aus billigem Kochsalz u. Kalkstein: 2NaCl + CaCO₃ = CaCl₂ + Na₂CO₃, ist unmöglich, aber beide Verb. sind Ausgangsstoffe dieses Verfahrens.

Natriumchlorid wird mit H₂SO₄ in Natriumsulfat, Na₂SO₄, verwandelt u. dieses dann gemischt mit Calciumcarbonat (Kalkstein) u. Steinkohle geschmolzen, wobei die Kohle das Natriumsulfat zu Natriumsulfid reduziert: Na₂SO₄ + 2C = 2CO₂ + Na₂S, das sich dann mit dem Calciumcarbonat umsetzen kann: CaCO₃ + Na₂S = CaS + Na₂CO₃.

Diese Rohsoda wird mit kaltem W. ausgelaugt, welches nur das Natriumcarbonat löst; die konz. Lös. wird dann unter stetem Nachfließen neuer Lös. abgedampft, bis sich Natriumcarbonat als Sodamehl Na₂CO₃ + H₂O, abscheidet, welches herausgeschöpft u. zur Zerstörung org. Stoffe u. Entfernung des W. gegläht (kalziniert) wird.

Rohsoda enthält bis 30 Proz. CaS (s. dieses), außerdem CaO, CaCO₃, Kohle usw., so daß für jedes Kilo Soda ein Rückstand von etwa 1 Kilo bleibt, in welchem der gesamte aus der H₂SO₄ stammende S enthalten ist.

Beim Liegen an der Luft entwickelt der angehäuften Rückstand H₂S, während Regenw. die beim Lagern entstandenen Polysulfide auflöst, so daß Luft u. W. auf weite Strecken verunreinigt werden.

Jetzt verarbeitet man die Rückstände auf Natriumthiosulfat (s. S. 250) oder man zersetzt sie durch Kohlendioxyd: $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$; der entweichende H₂S wird bei beschränkter Luftzufuhr verbrannt, wobei sich der meiste S als solcher abscheidet (S. 169,3), oder durch Luftüberschuß zu SO₂ verbrennt (Schwefelregeneration nach Chance-Claus).

3. Solvay- oder Ammoniak-Verfahren (1865). Ammoniumhydrocarbonatlös. fällt aus Natriumchloridlös bei gew. Temp. Natriumhydrocarbonat: $\text{NaCl} + \text{HN}_3\text{HCO}_3 = \text{HN}_3\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$, das beim Glühen wasserfreie Soda gibt: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

In der Praxis leitet man CO₂ in eine ges. warme Lös. von NH₃ + NaCl. Aus der als Nebenprodukt entstandenen Ammoniumchloridlös. wird durch Erhitzen mit Ätzkalk oder Magnesiumoxyd das NH₃ wiedergewonnen: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaO} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, u. durch Einleiten des erhaltenen Kohlendioxyds u. Ammoniaks in Kochsalzlös. beginnt der Vorgang wieder: $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Der bei diesem Prozesse erhaltene Rückstand von MgCl₂ oder CaCl₂ wird zur techn. Darst. von HCl, bzw. Chlor (S. 181,4), verwendet.

Das Solvay-Verfahren erfordert weniger Feuerungsmaterial u. liefert keinen belästigenden Rückstand wie das Leblanc-Verfahren u. würde dieses ganz verdrängen, wenn nicht dabei, zur Darst. von Na₂SO₄, HCl gewonnen würde.

4. Elektrolytisches Verfahren. Chlornatriumlös. wird durch den galvan. Strom zerlegt, u. die dabei entstehende konz. Lös. von NaOH (S. 243,3) durch Einleiten von CO₂ in sich abscheidendes Natriumhydrocarbonat, NaHCO₃, verwandelt, das geglüht wasserfreie Soda liefert.

5. Als Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Kryoliths, AlF₃ + 3NaF, auf Aluminiumhydroxyd, bzw. auf Alaun (s. diese).

Eigensch. Wasserfreie oder kalzinierte Soda bildet kristallin. Massen oder Pulver; läßt man deren nicht zu konz. heiße, wäss. Lös. erkalten, so scheiden sich große, monokline Prismen von Kristallsoda, Na₂CO₃ + 10H₂O (*Natrium carbonicum erudum) ab, welche das gew. Handelsprodukt ist; wird die heiße Lös. bis zum Erkalten bewegt, so erhält man Na₂CO₃ + 10H₂O als kristallin. Pulver, die Feinsoda.

Durch wiederholtes Umkrist. erhält man gereinigte Soda, *Natrium carbonicum, gleichfalls Na₂CO₃ + 10H₂O.

Krist. Soda verliert an der Luft Kristallw. u. zerfällt zu Na₂CO₃ + 2H₂O, *Natrium carbonicum siccum. 100 T. W. lösen bei 15° 55 T., bei 38° 138 T., bei 100° 100 T. Soda; es scheidet sich also aus einer bei 38° ges. Lös. beim weiteren Erhitzen wieder Soda ab, u. zwar bei 50° Na₂CO₃ + 7H₂O, bei 100° Na₂CO₃ + H₂O, unter 38° Na₂CO₃ + 10H₂O.

Natriumhydrocarbonat, NaHCO₃, doppelkohlens. Natrium. *Darst.* 1. Es scheidet sich ab, wenn man CO₂ in eine konz. Lös. von Natriumcarbonat leitet, oder entsteht beim Leiten von CO₂ über gepulverte Soda: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{NaHCO}_3$ (*Natrium bicarbonicum).

2. Unrein beim Solvayschen Sodaverfahren als Zwischenprodukt.

Eigensch. Kristallin. Krusten oder Pulver von schwach alkalischer Reaktion, lösl. in 12 T. kaltem W., erwärmt oder beim Liegen an feuchter

Luft CO_2 verlierend. Gemenge von NaHCO_3 mit Weinsäure dienen als Brausepulver, mit Weinstein oder saurem Calciumphosphat als Backpulver (S. 255), da sie mit W. CO_2 -Gas entwickeln, u. so den Mehlteig auflockern: $\text{CaHPO}_4 + \text{NaHCO}_3 = \text{CaNaPO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Natriumsilicate, Na_2SiO_3 usw. (s. S. 236), Natriumwasserglas, durch Schmelzen von Sand oder Quarz mit Na_2CO_3 erhalten, ist eine amorphe glasartige Masse, deren wäss. Lös., *Liquor Natrii silicici, im Handel meist Wasserglas heißt; dieselbe findet Anw. zum Kittieren von Glas u. Porzellan, zu Beizen in der Färberei, Konservieren von Eiern, Haltbarmachung von Malereien an Außenwänden (Stereochromie) u. namentlich als Ersatz- u. Streckmittel für Seife; das durch Hydrolyse entstehende NaOH verseift das den Schmutz haftend machende Fett, u. die kolloide Kieselsäure umhüllt den Schmutz u. ermöglicht so seine Entfernung durch W. (s. Seifen).

Natriumnitrat, NaNO_3 , findet sich, gemischt mit Ton, NaCl u. etwas NaJO_4 , in großen Lagern in Chile als Caliche (Entstehung S. 203₃); dieselbe wird mit W. ausgezogen u. die Lös. verdampft, worauf unreines NaNO_3 als Chilesalpeter auskrist. u. als Düngemittel nach Europa kommt. Durch Umkrist. gereinigt, bildet er den Natronsalpeter (*Natrium nitricum), rhomboedrische, in 1,2 T. W. lösl. Krist., Würfeln ähnlich, daher auch Kubischer Salpeter genannt; an feuchter Luft zerfließt er u. ist daher zu Schießpulver unbrauchbar (S. 120).

Natriumoxyd, Na_2O , u. **Natriumsulfide**, Na_2S , Na_2S_2 , usw. entsprechen in Darst. u. Eigensch. den betr. K-Verb. (S. 243).

Natriumperoxyd, Na_2O_2 , durch Verbrennen von Na an der Luft dargestellt, ist ein gelbliches, stark oxydierendes Pulver, das org. Stoffe (Hornlöffel, Papier) entzünden kann; mit kaltem W. oder verd. Säuren bildet es H_2O_2 (S. 167₂), mit gew. W. entwickelt es O (S. 158₂) u. dient daher als Bleich- u. Waschmittel; in Stangen gegossen (Oxon, Oxyolith) entwickelt es an feuchter Luft langsam O (Anw. zur Luftverbesserung in Unterseebooten usw., S. 158₂).

Natriumhydroxyd, NaOH , Ätznatron, gleicht dem KOH u. wird wie dieses erhalten. Unrein heißt es Seifenstein, kaustische Soda. Natronlauge, *Liquor Natrii caustici, ist eine 15 proz. wäss. Lösung.

Natriumchlorid, NaCl , Kochsalz, *Natrium chloratum. Vork. In mächtigen Lagern als Steinsalz, gelöst im Meerw. (bis zu 3 Proz.) u. in vielen Quellen (den Solquellen oder Solen), in geringer Menge in den Säften der Pflanzen u. Tiere, namentlich im Blut u. Harn. Blaufärbung von Steinsalz rührt von kolloidgelöstem Na her (S. 89).

Darst. 1. Aus Steinsalz, das sich rein, bisweilen in regulären Würfeln, meist in durchsichtigen Massen findet u. gemahlen in den Handel kommt.

Enthält es Ton, Gips usw., so wird es an seiner Lagerstätte mit W. ausgelaugt u. die Lös. (künstl. Salzsole) an die Erdoberfläche gepumpt.

2. Aus Meerw. In heißen Ländern läßt man Meerw. in flachen Behältern (Salzgärten) durch die Sonnenwärme bis zur Krist. verdunsten; in kalten Ländern läßt man Meerw. in den Salzgärten ausfrieren u. erhält nach Entfernen des als Eis abgeschiedenen W. eine konz. sudfähige Sole.

3. Durch Gradieren. Salzgärten lassen sich in Mitteleuropa nicht verwenden u. Abdampfen der Salzsolen erfordert zuviel Brennmaterial; man konzentriert daher verd. Salzlös. durch freiwilliges Verdunsten, indem man sie oft über Wände aus Schlehdornen heruntertropfen läßt (Gradierhäuser); beim Gradieren setzen sich auf den Dornen die schwerlösl. Beimengungen, wie Calciumsulfat, Calcium- u. Magnesiumcarbonat, zum großen Teil als Dornstein ab.

Die konz. Sole wird dann verdampft, wobei sich zuerst weitere Mengen

der schwerlös. Salze mit Kochsalz als Pfannenstein (Lecksalz für Vieh) ausscheiden; beim weiteren Abdampfen scheidet sich reines Kochsalz (Sudsalz) ab, da es in heißem W. nicht löslicher ist wie in kaltem.

Die Mutterlauge der Salzsolen enthält die leichtlös., beigemengten Salze, z. B. Calcium- u. Magnesiumbromid, -chlorid usw. (s. S. 187).

Eigensch. Würfel, oft zu hohlen Pyramiden vereinigt, oder kristallin. Pulver; 100 T. W. lösen bei 0° 36 T., bei 100° 39 T.; eine Lös. von 0,8 T. in 100 T. W. ist die Solutio Natrii chlorati physiologica. Je nach der Temp. beim Eindampfen der Sole scheidet sich Feinsalz (Vakuumsalz), Grobsalz oder Mittelsalz ab; wird Kochsalz feucht, so enthält es Magnesiumsalze.

Denaturiertes Kochsalz zur Fütterung enthält Ferrioxyd u. Wermutkraut, zu techn. Zwecken Ferrioxyd u. Kohle oder Riechstoffe beigemengt.

Natriumjodid, NaJ, *Natrium jodatum, Vork. S. 188, u. ebenso

Natriumbromid, NaBr, *Natrium bromatum, gleichen den entspr. K-Verb. u. werden wie diese erhalten; sie krist. aus der ges. heißen Lös. mit 2 Mol. H₂O, unter 30° wasserfrei in monoklinen Krist.

Natriumhypochlorit, NaOCl (Eigensch. s. S. 184), findet in wäss. Lös. als Bleichwasser, Bleichlauge, Chlornatronlauge, techn. Anw.; diese Lös. wird aus Chlorkalk mit Natriumcarbonatlös. erhalten (S. 257): $\text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{NaCl} + \text{NaOCl}$, oder durch Leiten von Chlor in kalte, überschüssige Lös. von Natriumcarbonat; so hergestellt enthält sie freie HOCl (S. 184), u. fand als Labarraquesche Flüss. Anw. u. ebenso die analog aus Kaliumcarbonat erhaltene Lös. als Javellesche Flüss. oder Lauge.

In den Baumwollbleichereien wird sie direkt als Elektrolytbleichlauge hergestellt (S. 184); mit Borsäure neutralisiert, findet sie als Dakinsche Lös., Eupad, Eusol, Antiformin, med. Anw.

Natriumsulfit, Na₂SO₃ + 7H₂O, Natrium sulfurosum, entsteht durch Einleiten von SO₂ bis zur Neutralisation in Natriumhydroxydlös. u. Abdampfen in leichtlös., sich allmählich zu Na₂SO₄ oxydierenden Krist.

Natriumhydrosulfit, NaHSO₃, Natrium bisulfurosum, Doppelt-schwefligsaures Natrium, durch Einleiten von überschüssigem SO₂ in Natriumhydroxydlös. u. Abdampfen erhalten, bildet zerfließliche Krist. u. kommt meist in Lös. als Sulfitlauge in den Handel (s. Sulfit S. 174).

Natriumsulfat, Na₂SO₄, Sulfat des Handels, Vork. Gelöst in vielen Mineralw. (Hunyadi, Friedrichshall, Karlsbad, Marienbad), Salzsolen, einigen Seen u. im Meerw., in den Pflanzen u. Tieren; in mächtigen Lagern in Spanien u. Rußland, teils als Na₂SO₄ + 10H₂O, teils wasserfrei als Thenardit.

Darst. 1. Aus 2NaCl + H₂SO₄ als Zwischenprodukt der Sodadarst.
2. Magnesiumsulfatlösung (Kieserit) mit Natriumchloridlös. gemischt, scheidet bei -3° Krist. von Na₂SO₄ + 10H₂O ab: $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, daher wird diese Fabrikation im Winter ausgeführt.

3. Durch Leiten von SO₂, Luft u. Wasserdampf über erhitztes NaCl (Hargreaves Prozeß): $2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

Eigensch. Große Prismen, Na₂SO₄ + 10H₂O (*Natrium sulfuricum, Glaubersalz), die an der Luft verwittern (S. 57); bei 33° schmilzt es, wobei es in eine ges. Lös. u. sich abscheidendes, wasserfreies Na₂SO₄ zerfällt; weiter erhitzt verliert es sein Kristallw.; Löslichkeit in W. s. S. 75.

*Natrium sulfuricum siccum, Na₂SO₄ + H₂O, wird durch Trocknen von Na₂SO₄ + 10H₂O bis zum entspr. Gew.-Verlust erhalten.

Künstliches Karlsbader Salz, *Sal Carolinum factitium, besteht aus Natriumsulfat, Natriumbicarbonat, Natriumchlorid, Kaliumsulfat.

Natriumhydrosulfat, NaHSO₄, Natriumbisulfat, Bisulfat, Weinsteinpräparat, entsteht beim Lösen von Na₂SO₄ in H₂SO₄ u. Abdampfen, sowie als Nebenprodukt bei der Darst. der HNO₃ (S. 203, 1) in leichtlös. Krist.

Natriumthiosulfat, Na₂S₂O₃, *Natrium thiosulfuricum (fälschlich Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natrium genannt), findet sich im Katzen- u. Hundeharn. Es wird durch Kochen der wäss. Lös. von

Natriumsulfit, Na_2SO_3 , mit S erhalten, im großen aus Calciumsulfid, CaS (Rückstand der Leblanc-Sodadarst.), das an der Luft liegend sich zu Calciumthiosulfat, CaS_2O_3 , oxydiert, welcher dann mit Na_2SO_4 -Lös. gekocht wird.

Es krist. mit 5 Mol. H_2O , ist leichtl. in W. mit alkal. Reaktion (S. 84); die Lös. wird durch Säuren zersetzt: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$; Halogene führt es in deren Natriumsalze über, z. B.: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{J} = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$ (Natriumtetrathionat, S. 172), es dient daher als Antichlor bei der Chlorbleiche, um überschüssiges Cl zu entfernen; es löst die Silberhalide als $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)$ u. dient deshalb als Fixiersalz in der Photographie (S. 134).

Da ein Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zwei Atome Jod unter Entfärbung bindet, kann eine Lös. desselben von best. Gehalt zur maßanalytischen Best. (Titrierung, S. 49) einer Jodlös. von unbekanntem Gehalt dienen und umgekehrt, wobei eine Lös. von Stärkekleister als Indikator verwendet wird (S. 189).

Auch viele Stoffe, welche aus KJ das J frei machen, lassen sich so indirekt bestimmen, da man durch die Titrierung des durch sie ausgeschiedenen J ihre Gewichtsmenge berechnen kann (Jodometrie, S. 50).

Natriumnitrit, NaNO_2 , *Natrium nitrosum, Darst. u. Eigensch. s. S. 202, kommt in zerfließlichen Kristallmassen oder in Stäbchen gegossen in den Handel, u. dient zur Darst. der Diazoverb., bzw. der Azofarbstoffe.

Tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , erhält man durch Versetzen sek. Natriumphosphats mit NaOH -Lös. u. Abdampfen zur Krist. in Prismen, $\text{Na}_2\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, die in W. mit stark alkalischer Reaktion lösl. sind (S. 84) u. daher fälschlich basisches Natriumphosphat heißen (S. 154).

— **Sekundäres Natriumphosphat**, Na_2HPO_4 , erhält man durch Versetzen von Phosphorsäure mit NaOH -Lös. bis zur alkal. Reaktion u. Abdampfen; im großen durch Zersetzen von Knochenasche mit der entspr. Menge H_2SO_4 . Erwärmen des entstandenen sek. Calciumphosphats, CaHPO_4 mit Na_2CO_3 -Lös. u. Abdampfen der abfiltrierten Lös. von Na_2HPO_4 .

Es bildet verwitternde Prismen, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ (Dinatriumorthophosphat, *Natrium phosphoricum), die erhitzt schmelzen, dann ihr Kristallw. verlieren u. in Natriumpyrophosphat, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, übergehen: in W. löst es sich mit schwach alkalischer Reaktion u. heißt daher fälschlich neutrales Natriumphosphat (S. 154).

Primäres Natriumphosphat, NaH_2PO_4 , findet sich im Guano, Kot u. erteilt dem Harn der Fleischfresser (neben organ. Säuren) die saure Reaktion; man erhält es, indem man Phosphorsäure mit der entspr. Menge NaOH -Lös. versetzt u. abdampft in Krist., $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, die sich in W. mit schwach saurer Reaktion lösen u. daher saures Natriumphosphat heißen.

Bei 100° verliert es sein Kristallw., weiter erhitzt bildet es saures Natriumpyrophosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u. dann Natriummetaphosphat, NaPO_3 ; letzteres löst heiß, als sog. Phosphorsalzperle, wie Borax, alle Metallverb., aus Silicaten aber scheidet es SiO_2 ungelöst ab (s. S. 236₁), ersteres gibt mit Eisensalzen lösl. Doppelsalze (Entfernung von Rost- u. Tintenflecken).

Natriumsulfantimonat, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$, Schlipfesches Salz, wird erhalten durch Kochen von Grauspießglanzerz (Sb_2S_3) mit Schwefel u. Natronlauge (oder statt dieser mit Sodalös. u. Ätzkalk, S. 243₂). Es krist. in bald gelb werdenden Tetraedern u. dient zur Darst. des Antimonpentasulfids (S. 221).

Natriumtetraborat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, *Borax, Natr. biboricum, Natr. biboracicum, Vork. S. 223, gewinnt man auch durch Sättigen von Borsäurelös. mit Soda oder durch Umsetzung natürlicher unl. Borate mit Sodalös. u. Abdampfen der Lös. in monoklinen Prismen, lösl. in 17 T. W. mit alkal. Reaktion (S. 84); die heiß ges. Lös. scheidet bei 60° rhombischen Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$, aus, der schwerer lösl. ist u. nicht verwittert.

Erhitzt verliert Borax sein Kristallw. unter Aufblähen u. gibt zuletzt eine glasartige Masse (Boraxglas), welche heiß, als sog. Boraxperle, alle Metallverb., oft mit charakt. Farbe, löst (Anw. zum Erk. von Metallverb. in der Boraxperle, sowie zum Löten, da es Metallflächen oxydfrei macht).

b. Erkennung der Natriumverbindungen.

1. Sie färben nichtleuchtende Flammen intensiv gelb; das Spektrum zeigt eine gelbe Linie, bei starker Zerstreuung zwei Linien.
2. Alle anorg. Natriumsalze sind in W. lösl., außer Dinatriumpyroantimonat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, welches als weißer, krist. Niederschlag aus den neutralen konz. Lös. der Natriumverb. durch Dikaliumpyroantimonatlös. fällt.

c. Allgemeines über künstliche Düngemittel.

Pflanzen u. Tiere bestehen, wie S. 4 erwähnt, nur aus 14 Elementen u. brauchen also nur diese zu ihrer Existenz; Tiere entnehmen diese Elemente in Form von Verb. ausschließlich der Pflanzenwelt, während diese sie dem Erdreich als anorg. Verb. entnimmt, mit Ausnahme des C, welcher als CO_2 aus der Luft aufgenommen wird (S. 160).

Die durch die Pflanzen dem Erdreich entzogenen Elemente werden demselben als Produkte der Verdauung der Tiere u. Menschen wieder zugeführt u. treten so den Kreislauf durch Pflanze u. Tier wieder an; durch die natürliche Düngung mit Mist u. Jauche ist es aber meist nicht möglich, den Verbrauch durch die Pflanzen auszugleichen, so daß der Ernteertrag abnimmt, u. unmöglich ist es, den Ernteertrag zu steigern; zwar finden die Pflanzen die meisten Elemente in genügender Menge im Erdreich vor, aber dies ist nicht der Fall beim N, P, K, welche die Pflanzen als Salze der Salpetersäure, Phosphorsäure u. des Kaliums bedürfen.

Daher finden diese Salze als künstliche Düngemittel (Mineral- oder Kunstdünger), speziell als Stickstoff-, Phosphorsäure-, Kalidünger, ausgebreitete Anw. u. ermöglichen es, die Fruchtbarkeit des Erdreiches weit über das Normale zu steigern.

Stickstoffdünger sind Chilesalpeter, NaNO_3 , Norgesalpeter, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, u. Kalkstickstoff, CN_2Ca , letztere aus Luft gewonnen, sowie versch. Ammoniumsalze, die im Erdreich in Nitrate übergehen (s. S. 230, 3; auch künstlicher Harnstoff beginnt Anw. zu finden, ferner findet Anw. Blut-, Fleisch-, Hornmehl usw.

Phosphorsäuredünger sind nur Calciumphosphate, u. zwar Knochen- u. vor allem Thomasmehl (S. 259), sowie natürliche Apatite u. Phosphorite, welche wie Knochen aufgeschlossen, d. h. durch H_2SO_4 in Superphosphate verwandelt, Anw. finden (S. 259).

Kalidünger sind fast ausschließlich die Abraumsalze (S. 242), entweder nur gemahlen, als Rohkalisalze, oder von den Magnesiumsalzen mehr oder minder befreit, als konz. Kalisalze.

Kalldünger sind namentlich Calciumhydroxyd, -sulfat u. -carbonat; dieselben sind sowohl nötig als Nährstoffe, als auch wegen ihrer chem. u. physik. Einw. auf den Ackerboden.

3. Caesium.

Atomgewicht 132,8 = Cs.

4. Rubidium.

Atomgewicht 85,4 = Rb.

Entdeckt von Bunsen u. Kirchhoff 1861.

Beide finden sich nur gebunden, ziemlich verbreitet, stets miteinander, aber immer in geringer Menge, z. B. in manchen Pflanzenaschen, im Lepidolith, Pollux, Triphyllin, in vielen Mineralquellen, besonders in der Nauheimer u. Dürkheimer Sole, ferner in den Mutterlaugen des Karnallits. Sie haben von der charakt. Farbe ihrer Spektrallinien ihre Namen erhalten.

Man erhält sie durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride; sie sind in größeren Stücken an der Luft selbstentzündlich; s. ferner S. 241.

Caesium, spez. Gew. 1,88, ist weich, silberweiß, schmilzt bei 26° , siedet gegen 670° u. färbt, nebst seinen Verb., die Flamme blauviolett; das Spektrum dieser Flamme zeigt zwei intensiv blaue Linien.

Rubidium, spez. Gew. 1,52, ist weich, silberweiß, schmilzt bei 38° , siedet gegen 700° u. färbt, wie auch seine Verb., die Flamme blauviolett; das Spektrum zeigt zwei dunkelrote u. zwei violette Linien.

5. Lithium.

Atomgewicht 6,9 = Li. Entdeckt von Arvedson 1817.

Vork. Nur in seinen Salzen; sehr verbreitet, in geringer Menge in vielen Gesteinen u. Mineralw. (Baden-Baden, Karlsbad, Nauheim, Marienbad) u. in manchen Pflanzenaschen, namentlich des Tabaks u. der Runkelrübe, bis zu 4 Proz. in versch. Mineralien, wie Triphyllin, Lepidolith, Petalit, Amblygonit, durch deren Verwitterung es in die Ackererde gelangt.

Darst. Durch Elektrolyse seines geschmolzenen Chlorids.

Eigensch. Silberweiß, bei 186° schm., gegen 1400° sied., vom spezif. Gew. 0,53, daher das leichteste Metall; erwärmt verbindet es sich leicht mit N zu metallglänzendem Lithiumnitrid, Li_3N (S. 192). Li bildet das Verbindungsglied der Alkali- mit den Erdalkalimetallen, indem sein Carbonat (*Lithium carbonicum, Li_2CO_3) u. Phosphat in W. schwer lösl. sind.

Lithium u. seine Verb. färben Flammen prachtvoll karminrot; das Spektrum dieser Flammen zeigt eine rote Linie.

6. Ammonium.

Die durch direkte Vereinigung von Ammoniak, NH_3 (bzw. dessen wäss. Lös.), mit Säuren entstehenden Salze enthalten das frei unbekanntes Radikal Ammonium, NH_4 , welches, wie einwertige Metallatome, die einzelnen H-Atome der Säuren ersetzt, u. heißen daher Ammoniumsalze; z. B. Ammoniumnitrat, $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$, Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, beide wichtige Düngemittel, ersteres auch Sprengstoff (S. 206).

Die Salze des Ammoniums werden wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Kaliumsalzen hier besprochen; sie sind mit den Kaliumsalzen isomorph u. geben viele Reaktionen derselben, sind aber alle beim Erhitzen flüchtig, wobei sie dissoziieren (S. 44), oder bleibend zersetzt werden; z. B. zerfällt Ammoniumnitrit, $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$ erhitzt in $2\text{H}_2\text{O} + \text{N}$ (Darst. von reinem Stickstoff, s. S. 192), Ammoniumnitrat, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, in $2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ (Darst. von Stickoxydul), Ammoniumchlorid, $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, (Salmiak), Ammoniumbromid, $(\text{NH}_4)\text{Br}$, u. Ammoniumhydrocarbonat, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, finden med. Anw., letzteres dient auch als Hirschhornsalz zur Auflockerung des Mehlteigs als Backpulver, da es in der Hitze in gasförmige Verb. zerfällt: $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3 = \text{NH}_3 + \text{HOH} + \text{CO}_2$.

Der metallische Charakter des Radikals NH_4 wird durch die Existenz des Ammoniumamalgams bestätigt, welches wie Kaliumamalgam aussieht; man erhält dasselbe als voluminöse, metallische Masse, wenn man Natriumamalgam mit Ammoniumchloridlös. übergießt: $(\text{Hg}\cdot\text{Na}) + \text{NH}_4\text{Cl} = (\text{Hg}\cdot\text{NH}_4) + \text{NaCl}$; es zerfällt bald in H, NH_3 u. Hg (s. dieses).

a. Verbindungen des Ammoniums.

Ammoniumoxyd, $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, soll bei -78° bestehen u. ebenso

Ammoniumhydroxyd, $(\text{NH}_4)\text{OH}$; jedoch verhält sich die Lös. von NH_3 in HOH wie eine Lös. von NH_4^+OH (s. S. 195); auch sind beständige org. Derivate bekannt, z. B. Tetramethylammoniumhydroxyd, $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{OH}^-$.

Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, scheidet sich aus der Mischung von 1 Vol. H_2S mit 2 Vol. NH_3 bei -20° in Krist. ab; gelöst erhält man es aus entspr. Mengen Ammoniaklös. u. Ammoniumhydrosulfidlös., in welche es andererseits wieder leicht zerfällt: $\text{NH}_4^+\text{SH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Ammoniumhydrosulfid, $(\text{NH}_4)\text{SH}$, verdichtet sich aus der Mischung gleicher Volume NH_3 u. H_2S bei 0° in Krist., die bald wieder zerfallen: $(\text{NH}_4)\text{SH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$, u. in W. mit alkal. Reaktion lösl. sind (S. 84).

Gelöst erhält man es durch Sättigen der wäss. Lös. von NH_3 mit Schwefelwasserstoff: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_4^+\text{SH}^-$; die farblose Lös. wird an der Luft bald gelb, indem durch Oxydation Ammoniumdisulfid entsteht: $2(\text{NH}_4)\text{SH} + \text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$, das schließlich farbloses Ammoniumthiosulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bildet. Die gelbe Lös., auch durch Lösen von S in $(\text{NH}_4)^+\text{SH}^-$ darstellbar, dient als Schwefelammonium, Liquor Ammonii hydrosulfurati, zur Fällung, bzw. zum Nachweis solcher Metalle, welche aus ihren Lös. nur bei Abwesenheit von freien Säuren durch H_2S gefällt werden (S. 172).

Ammoniumchlorid, NH_4Cl , Salmiak, findet sich in Vulkanen u. Kohlenlagern, wird erhalten durch Neutralisieren des Gasw. (S. 194,1) mit HCl, Eindampfen der entstandenen unreinen Lös. von NH_4Cl zur Trockne u. Reinigung des Rückstandes durch Sublimation, oder durch Sublimation von NaCl mit Ammoniumsulfat: $2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Sublimiert bildet es faserig-kristallin. Massen, aus wäss. Lös. scheidet es sich beim Abdampfen als kristallin. Pulver (*Ammonium chloratum) ab; es verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, wobei es, sobald nur Spuren von W. vorhanden sind, mehr oder minder stark in $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ dissoz. (Anw. zum Löten, indem die HCl die das Löten verhindernde Schicht von Metalloxyden in bei der Löttemp. flüchtige Chloride verwandelt).

Ammoniumbromid, NH_4Br , *Ammonium bromatum, wird durch Sublimation von 2KBr mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in regulären Würfeln erhalten u.

Ammoniumjodid, NH_4J , ebenso mit KJ ; aus der wäss. Lös. scheiden sich beide beim Abdampfen als kristallin. Pulver ab.

Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, findet sich als das Mineral Maskagnin, sowie in großer Menge im Steinkohlenruß; es wird durch Neutralisieren des Gasw. oder des synth. dargest. NH_3 mit H_2SO_4 u. Abdampfen der Lös. erhalten (S. 194,1) u. durch Umkrist. gereinigt.

Zum Ersparen der H_2SO_4 stellt man es techn. aus Ammoniumkarbonat mit Gips her: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CaSO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3$.

Rein bildet es geruchlose Krist., leichtlös. in W.; es dient für sich, sowie gemischt mit Ammoniumnitrat (Ammonsalpeter) oder mit Superphosphat (Ammoniaksuperphosphat) als Düngemittel.

Ammoniumpersulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, bildet leichtlös. Prismen u. wird fabrikmäßig als Oxydationsmittel dargestellt (s. Persulfate S. 179).

Ammoniumnitrat, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, entsteht durch Sättigen von Ammoniaklös. mit HNO_3 (S. 196) u. Abdampfen in wasserlös. rhomb. Nadeln; geschmolzen erstarrt es bei 160° zu regulären Krist., welche bei 125° in hexagonale Krist. u. unter 83° in die beständigen rhomb. Krist. übergehen (S. 54); es zerfällt beim Erhitzen in $2\text{HOH} + \text{N}_2\text{O}$ (S. 200) u. dient zur Darst. von Sicherheitssprengstoffen (S. 206). Verhalten gegen NH_3 s. S. 196.

Ammoniumnitrit, $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$, Bildung u. Vorkommen s. salpetrige Säure. Man erhält es durch Vermischen von Silbernitrit- mit Ammoniumchloridlös., Abfiltrieren des Chlorsilbers u. vorsichtiges Verdunsten der Lös. als farblose, kristallin. Masse, welche beim Erhitzen in $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$ zerfällt (S. 192).

Ammoniumphosphate. Tert. Ammoniumphosphat, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, sekund. Ammoniumphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, u. prim. Ammoniumphosphat, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, wie die entspr. Natriumphosphate erhalten, geben mäßig gegläut Metaphosphorsäure: $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 = \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$.

Ammoniumnatriumhydrophosphat, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, Phosphorsalz, findet sich im Guano u. faulenden Harn; löst man Dinatrium- u. Diammoniumphosphat in heißem W. u. läßt erkalten, so scheidet es sich in Prismen aus: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 2\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$. Es dient zur Lötöhranalyse; da es beim Glühen Natriummetaphosphat gibt (S. 251).

Ammoniumcarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, fällt kristallin. aus, wenn man in die konz. Lös. des käuflichen Ammoniumcarbonats (s. S. 255) Ammoniakgas leitet; es geht beim Liegen unter NH_3 -Verlust über in $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$.

Ammoniumhydrocarbonat, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, fällt beim Sättigen von konz. Ammoniaklös. durch CO_2 als geruchloses, schwerl. krist. Pulver aus, bei 60°

in H_2O , CO_2 u. NH_3 zerfallend, in wäss. Lös. allmählich Ammoniumcarbonat bildend: $2(NH_4)HCO_3 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O + CO_2$.

Ammoniumcarbonat des Handels, anderthalbfach kohlen-saures Ammonium, *Ammonium carbonicum, besteht aus gleichviel Mol. von Ammoniumhydrocarbonat u. Ammoniumcarbaminat (s. unten).

Es bildet sich bei der Verwesung u. Fäulnis (Anw. faulenden Harns zum Entschweißen der Wolle), sowie bei der trockenen Dest. vieler org., stickstoffhaltiger Stoffe u. wurde so früher unrein aus Horn, Hufen, Knochen usw. gewonnen u. hieß *Sal Cornu Cervi volatile*, Hirschhornsalz, *Ammonium carbonicum pyroleosum*.

Jetzt wird es rein durch Sublimation von Calciumcarbonat (Kreide) mit Ammoniumsulfat oder -chlorid erhalten u. bildet kristallin. Massen, lösl. in 5 T. W.; an feuchter Luft wird es immer schwerer lösl., indem immer mehr Ammoniumhydrocarbonat entsteht: $H_2N^+CO^-O^-NH_4 + HOH = H_3N + HO^-CO^-O^-NH_4$; in der Hitze zerfällt es in $NH_3 + HOH + CO_2$ (Anw. als bestes Backpulver, da es vollkommen in Gase zerfällt, die den Teig auflockern).

b. Erkennung der Ammoniumverbindungen.

1. Die Hydroxyde der Alkali- u. Erdalkalimetalle machen aus Ammoniumverb. NH_3 frei, erkennbar an seinem Geruch, sowie an der vorübergehenden Bräunung von über die Mischung gehaltenem, feuchtem Kurkumapapier (S. 152) oder Bläuung von feuchtem, rotem Lackmuspapier.

2. Platinchlorid, bzw. Weinsäure, fällen analog zusammengesetzte Niederschläge wie aus Kaliumsalzlös., nämlich Ammoniumchloroplatinat, $(NH_4)_2PtCl_6$, bzw. Ammoniumhydratartrat, $C_4H_5(NH_4)O_6$ (S. 246₃).

3. In Lös. sind selbst Spuren an der braunen Trübung oder Fällung zu erkennen, die Nessler's Reagens (s. Merkurijodid) erzeugt.

4. Alle Ammoniumverb. sind beim Erhitzen, meist unter Spaltung, flüchtig, bzw. hinterlassen sie dabei ihre entspr. nichtflücht. anorg. Säuren.

Elemente u. Verbindungen der Erdalkalimetallgruppe.

Calcium, Strontium, Barium, Radium.

Diese Elemente treten fast nur zweiwertig auf u. heißen Erdalkalimetalle, weil sie sich in ihrem Verhalten sowohl an die Alkalimetalle, als auch an die Erdmetalle anschließen.

Mit dem Atomgew. nimmt ihr spezif. Gew., Schmelz- u. Siedepunkt u. chem. Energie zu; z. B. werden Calciumhydroxyd u. Calciumcarbonat beim Glühen leicht zersetzt, Bariumhydroxyd nicht, Bariumcarbonat schwierig, u. die betr. Strontiumverb. stehen in ihrem Verhalten in der Mitte.

Sie oxydieren sich nur oberflächlich, an der Luft erhitzt verbrennen sie zu Oxyden nebst Nitriden, in O erhitzt zu den Oxyden CaO , SrO , BaO , die alkalische Erden heißen; sie bilden auch die Peroxyde CaO_2 usw.

Ihre Oxyde werden von C nur bei der hohen Temp. des elekt. Ofens zu Metallen reduziert, wobei aber sofort die Carbide CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 entstehen, welche W. unter Bild. von Acetylen zerlegt: $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$.

Mit W. zersetzen sie sich langsam unter Bild. stark basischer Hydroxyde, $Ca(OH)_2$ usw., welche in W. viel weniger lösl. sind, wie die Alkalihydroxyde, mit verd. Säuren bilden sie entspr. Salze, oft unter heftiger Reaktion.

Mit H bilden sie bei Rotglut die Hydride CaH_2 , SrH_2 , BaH_2 , farblose, kristallin. Massen, die mit Wasser H entwickeln (S. 157₄).

Mit N bilden sie bei Rotglut Nitride Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , die mit heißem Wasser NH_3 entwickeln (S. 194,4).

Ihre normalen Phosphate, Sulfate u. Carbonate sind in W. sehr schwer lösl. oder unl.; ihre Sulfide sind leichtl. in W., daher werden die gelösten Salze der Gruppe, im Gegensatz zu den Salzen aller folgenden Gruppen, durch H_2S , bzw. Ammoniumhydrosulfidlös., nicht gefällt.

Die Löslichkeit der Hydroxyde steigt vom Calcium zum Barium, die der Sulfate fällt vom Calcium zum Barium.

Ihre Sulfide CaS , SrS , BaS , leuchten, nach der Bestrahlung im Sonnenlicht, im Dunkeln längere Zeit fort (Anw. als Leuchtmasse, s. S. 136).

Diesen Metallen schließt sich, wie Ammonium den Alkalimetallen, das zweiwert. Radikal Hydrazonium N_2H_6^- (Hydrazinium) an, welches die Hydraziniumsalze bildet (S. 197).

1. Calcium.

Atomgewicht 40,1 = Ca. Entdeckt von H. Davy 1808.

Vork. Nur gebunden, allgemein verbreitet. 1. Im Mineralreich als Calciumcarbonat, CaCO_3 , namentlich als Kalkstein, Kreide, Marmor; Calciumsulfat, CaSO_4 , mit $2\text{H}_2\text{O}$ als Gips u. Alabaster; beide bilden oft mächtige Lager u. sind die Hauptteile der im Quell- u. Flußw. gelösten festen Stoffe; Schreibkreide besteht meist aus CaSO_4 . Calciumsilicate, z. B. Anorthit, $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$, sind Bestandteile vieler Mineralien u. Gesteine. Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, findet sich im Phosphorit u. Apatit, Calciumborat, CaB_4O_7 , in den Abraumsalzen (S. 242).

2. Calciumsalze sind in allen Pflanzen- u. Tiersäften enthalten.

Calciumcarbonat, CaCO_3 , ist der Hauptteil der Korallen, Muscheln, Austern-, Schnecken-, Eierschalen, Perlen, Versteinerungen, Tropfsteine, Kesselsteine usw.; die Panzer der Crustaceen u. Insekten bestehen hingegen aus der Eiweißverb. Chitin.

Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ist der Hauptteil der Knochen, Zähne u. Mineralphosphate, dasselbe nebst Calciumcarbonat bildet Venen-, Gallen-, Harnsteine u. die verkalkten Arterien.

Darst. u. Eigensch. Durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid, oder Erhitzen desselben mit Natrium, als grauweißes, weiches Metall, vom spez. Gew. 1,6, bei 809° schmelz. (s. ferner oben).

a. Verbindungen des Calciums.

Calciumoxyd, CaO , Ätzkalk, gebrannter Kalk, durch Glühen von Calciumcarbonat erhalten, bildet mit W. unter Erhitzung ein lockeres Pulver von Calciumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gelöschten Kalk, der mit Sand u. W. eine breiige Masse, den Luftmörtel bildet; dessen Erhärtung beruht darauf, daß $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit dem CO_2 der Luft Calciumcarbonat bildet, welches allmählich kristallin. u. durch mitentstehende Calciumsilicatgele (S. 86) verkittet wird: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Feuchtigkeitsbild in Neubauten).

Calciumchlorid, CaCl_2 , ein Nebenprodukt bei vielen chem. Prozessen, dient geschmolzen als Trockenmittel für Gase usw. (S. 63).

Calciumchloridhypochlorit, $\text{CaCl}(\text{OCl})$, bildet, gemengt mit

Ca(OH)_2 , den Chlorkalk, der zur raschen Chlordarst. mit HCl oder H_2SO_4 , u. als Oxydationsmittel dient (S. 186).

Calciumpolysilicate mit Alkalisilicaten zusammen geschmolzen bilden als amorphe, feste Lös. das gew. Glas, welches durch gelöste Metalloxyde versch. gefärbt sein kann.

Calciumsulfat, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips) verliert erhitzt Kristallw. (gebrannter Gips), das es hierauf, beim Verrühren mit W. wieder unter Erstarren aufnimmt.

Calciumoxyd, CaO , Ätzkalk, Kalk, gebrannter Kalk, wird erhalten durch Glühen reinen Calciumcarbonats, z. B. weißen Marmors (**Calcaria usta*), unrein durch Glühen des Kalksteins, CaCO_3 (S. 259). Es bildet amorphe Massen, gegen 2500° kristallin. werdend, gegen 3000° schmelzend, an feuchter Luft in CaCO_3 u. Ca(OH)_2 übergehend.

Infolge seiner Feuerbeständigkeit dient es zu Tiegeln u. Leuchtkörpern für Knallgasgebläse (Kalklicht, S. 164); mit W. befeuchtet bildet es unter Erhitzung (Löschen des Kalks) ein lockeres Pulver von

Calciumhydroxyd, Ca(OH)_2 , gelöschtem Kalk, *Calcaria hydrata*; dasselbe gibt mit wenig W. eine breiige Masse (Kalkbrei, Kalkteig), mit viel W. eine flüss. Mischung (Kalkmilch); es ist lösl. in 700 T. kaltem u. in 1300 T. heißem W., weshalb sich seine ges. Lös. (Kalkwasser, *Aqua Calcis*, **Aqua Calcariae*) beim Erhitzen trübt; beim Stehen an der Luft trübt sie sich durch Bild. von Calciumcarbonat. Mörtel s. S. 256.

Calciumsulfid, CaS , wird rein wie K_2S erhalten, unrein bei der Leblanc-Sodadarst. u. auf S verarbeitet (S. 248, 2); es bildet weißgelbe, krist. Massen, in kaltem W. fast unl., zerfällt damit aber langsam zu Calciumhydroxyd u. leichtl. Calciumhydrosulfid: $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca(SH)}_2$; s. auch S. 136.

Calciumhydrosulfid, Ca(SH)_2 , bildet sich beim Reinigen des Leuchtgases (Gaskalk), sowie durch Einw. von H_2S auf Ca(OH)_2 als graue Masse: $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Ca(SH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ferner aus Calciumsulfid (s. oben); sein wäss. Brei zerstört Haare (Böttgers Depilatorium, *Rhusma*) u. dient als Grünkalk in der Gerberei zum Enthaaren. Als $\text{Ca(SH)}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet es Prismen.

Calciumpolysulfide, CaS_2 , CaS_4 , CaS_8 usw., Kalkschwefellebern, werden gemengt mit Calciumsulfat durch Erhitzen von Calciumoxyd mit S als gelbgraue, krist. Massen erhalten; sie verhalten sich wie die entspr. Kaliumpolysulfide u. dienen zur Darst. von gefälltem S (Schwefelmilch S. 170).

Calciumchlorid, CaCl_2 , Calcium chloratum, findet sich im Tachhydrit, $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, wird durch Auflösen von CaCO_3 (Marmor, Kreide) in HCl erhalten, ferner als Nebenprodukt bei der Darst. von Ammoniak, von Solvaysoda u. bei der Regenerierung von Manganochlorid (s. dieses).

Aus seinen wäss. Lös. krist. es als $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches sich unter Kälteerzeugung in W. löst, bei 29° im Kristallw. schmilzt u. bei 200° in weißes, poröses $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ übergeht; beim weiteren Erhitzen wird es wasserfrei, schmilzt dann bei 720° u. erstarrt beim Erkalten kristallinisch.

Wasserfreies CaCl_2 löst sich in W. unter Wärmeentw., zieht begierig W. an, so daß es an der Luft zerfließt, u. als Trockenmittel, für Exsikkatoren usw. dient; Ammoniak absorbiert es u. bildet damit ein weißes Pulver, $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$.

Calciumfluorid, CaF_2 , kommt in farblosen, gelben, grünen, violetten, oft fluoreszierenden Krist. oder kristallin. Massen als Flußspat vor, in geringer Menge in den Pflanzenaschen, Knochen u. im Zahnschmelz. Infolge seiner leichten Schmelzbarkeit dient es als Flußmittel bei der Darst. vieler Metalle.

Calciumhypochlorit, Ca(OCl)_2 , wird durch starkes Abkühlen einer konz. wäss. Chlorkalklös. in dünnen Krist. mit 1 Mol. H_2O erhalten, im Großen durch Leiten von Chlor in Kalkmilch u. Abdampfen des Filtrats im Vakuum; dieser reine Chlorkalk (*Caporit* des Handels) gibt mit HCl oder H_2SO_4 56 Proz. seines Gewichts an wirksamen Chlor ab (s. unten).

Chlorkalk, **Calcaria chlorata*, Calcium hypochlorosum, Bleich-

kalk, ist Calciumchloridhypochlorit, $\text{Cl}^-\text{Ca}^+\text{OCl}$, das als Beimengung von der Darst. stets $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthält; früher betrachtete man ihn als Mischung von $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$, aber er gibt an Wg. kein CaCl_2 ab; er ist das technisch wichtigste Hypochlorit (S. 184).

Darst. Durch Leiten von Cl über trocknes $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wobei die Temp. nicht über 25° steigen darf, da sonst auch explosibles Calciumchlorat auftritt (S. 185); dieser Prozeß verläuft nur bis zu einem best. Gleichgew., so daß Chlorkalk stets noch freies $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthält u. sein wirksames Chlor (s. unten) nur 25–40 Proz. seines Gew. beträgt: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{HOH}$.

Eigensch. Weißes Pulver, nach Cl, bzw. HO^-Cl , riechend, da es schon CO_2 der Luft zersetzt: $2\text{CaCl}(\text{O}^-\text{Cl}) + \text{CO}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{CaCO}_3 + 2\text{HO}^-\text{Cl}$, worauf HO^-Cl weiter zerfällt; $4\text{HO}^-\text{Cl} = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O} + 4\text{Cl}$; in W. löst sich das Calciumchloridhypochlorit, während vorhandenes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ größtenteils ungelöst bleibt.

Anorg. u. org. Säuren machen HO^-Cl frei, überschüssige verd. Salz- u. Schwefelsäure hingegen Chlor, weshalb Chlorkalk zur raschen Darst. von Chlor dient; die dabei freiwerdende Chlormenge heißt wirksames Chlor u. entspricht der ganzen, im Chlorkalk enthaltenen Chlormenge: $\text{CaCl}(\text{OCl}) + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$; $\text{CaCl}(\text{O}^-\text{Cl}) + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$.

Chlorkalk ist wie alle Hypochlorite ein starkes Oxydationsmittel u. dient namentlich als Bleichmittel für Pflanzenfasern, zu welchem Zwecke seine wäss. Lös. nur mit wenig Säure versetzt wird, da entsprechend dem Übergang von HOCl in $\text{O} + \text{HCl}$ letztere immer wieder neue Mengen von HOCl freimacht: $\text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{HOCl}$. Weitere Eigensch. s. HO^-Cl , S. 184.

Geringe Mengen versch. Metalloxyde machen als Katalysatoren aus der Lös. allen O frei (S. 159), ebenso Percarbonate, Perborate u. H_2O_2 (S. 168), Ammoniak wird unter Entw. von N oxydiert (S. 192); beim Glühen zerfällt Chlorkalk, wie alle Hypochlorite, in Chlorid + O, u. ebenso langsam im Sonnenlichte, weshalb er verschlossene Gefäße explosionsartig zertrümmern kann u. daher im Dunkeln in leicht bedeckten Gefäßen aufzubewahren ist.

Calciumsulfat, CaSO_4 . *Vork.* 1. Gelöst in den meisten Quellwässern (S. 166).
2. Wasserfrei in rhomb. Krist. als Anhydrit.
3. Als Gips, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet er kristallin. den Gipsstein u. Alabaster, in monoklinen Krist. den Gipsspat (Leichtspat), Selenit u. das in Blätter spaltbare Marienglas.

Darst. Aus konz. Lös. von Calciumsalzen fällt H_2SO_4 Gips.

Eigensch. Gips ist löslich in 400 T. W.; auf etwa 150° erhitzt, verliert er Kristallw. u. man erhält gebrannten Gips, *Calcium sulfuricum ustum (Stuck-, Putz-, Modellgips), der aus etwas leichter in W. lösl. Halbhydrat $2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ besteht, das mit W. zu einem Brei angerührt, schnell wieder zu filzartigen Kristallmassen von $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhärtet.

Je stärker Gips erhitzt wird, also je weniger Kristallw. er enthält, desto langsamer erstarrt er; Gips mit weniger wie 3 Proz. Kristallw. heißt daher totgebrannt; bis zum Verluste des ganzen Kristallw. erhitzt, erhärtet er wieder mit W., aber erst nach Wochen, u. findet so als sehr hart werdender Estrich- oder Baugips Anw.; auch natürlicher Anhydrit (s. oben) hat feingepulvert diese Eigensch.

Durch Tränken mit Fluaten (S. 234), Wasserglas usw. macht man erstarrten Gips wetterbeständig, mit Paraffin getränkt bildet er die sog. Elfenbeinmasse, mit Kaliumhydrosulfatlös. getränkt u. der Luft ausgesetzt, bildet er den Hartmarmor der Bautechnik, $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

Als Düngemittel hat Gips Bedeutung, da er aus dem Mist entstehendes flücht. Ammoniumcarbonat in nichtflücht. Ammoniumsulfat verwandelt, als Annalin wird er Papiermassen zur Erzeugung glatter Schreibflächen zugesetzt.

Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, entsteht bei der Verwesung tierischer Stoffe bei Gegenwart von Ätzkalk (S. 245) u. findet sich als Mauersalpeter oft an Mauern von Ställen u. Aborten (Mauerfraß). Aus Luftstickstoff dargestellt dient es als Norgesalpeter, als Düngemittel; aus seiner Lös. krist. es mit $4\text{H}_2\text{O}$.

Tertiäres Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, der Hauptbestandteil der Mineralphosphate, der Knochenasche, einiger Guanosorten u. Gallensteine, findet sich in der Asche der Pflanzen u. Tiere. Rohe oder entfettete u. entleimte Knochen dienen gemahlen als Knochenmehl als Düngemittel.

Knochen enthalten wasserfrei 34 Proz. org. Verb. namentlich Fett u. Leim (s. diesen), welche daraus gewonnen werden, u. 66 Proz. anorg. Verb., welche nach dem Glühen als Knochenasche zurückbleiben; diese besteht aus 85 Proz. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 12 Proz. CaCO_3 , 3 Proz. $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 , CaCl_2 .

Reines Calciumphosphat entsteht beim Mischen einer mit Ammoniak versetzten Lös. von Dinatriumphosphat mit Calciumchlorid als gallertartiger Niederschlag, welcher getrocknet eine amorphe, geruch- u. geschmacklose Masse bildet. Es löst sich nur in W., welches gewisse Salze oder CO_2 enthält.

Basisches Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO}$, ist der Hauptteil der bei der Entphosphorung des Eisens nach Thomas gewonnenen Thomaschlacke; diese ist ein wertvolles Düngemittel, da sie nicht zu diesem Zwecke erst, wie Mineralcalciumphosphate, in lösl. Superphosphat übergeführt werden muß (s. unten), sondern schon gemahlen (Thomasphosphatmehl) durch die im Boden vorhandene Kohlensäure u. Feuchtigkeit wasserlös. wird.

Sekundäres Calciumphosphat, $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, findet sich in Harnsteinen u. Harnsedimenten, fällt beim Vermischen von Dinatriumphosphatlös. mit Calciumchloridlös. als kristallin., in W. unl. Pulver (*Calcium phosphoricum), das auch weniger rein, als Knochenfuttermehl Anw. findet.

Primäres Calciumphosphat, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, findet sich gelöst in den Säften der Pflanzen u. Tiere, wird aus tert. Calciumphosphat mit H_2SO_4 erhalten (S. 208, 1) u. scheidet sich beim Abdampfen der Lös. ab.

Es bildet zerfließliche Schuppen, leichtl. in W. u. deshalb als Düngemittel wirksamer wie das tertiäre Salz. Mit CaSO_4 gemischt bildet es das Düngemittel Superphosphat, welches man durch Abdampfen des aus Knochenasche, Phosphoriten usw. mit Kammereschwefelsäure entstandenen Gemenges von $\text{CaSO}_4 + \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ erhält (S. 208, 1); bei teilweiser Entfernung des CaSO_4 vor dem Abdampfen erhält man das Doppelsuperphosphat genannte, wertvolle Düngemittel.

In diesen Verb. wird ein Teil des prim. Calciumphosphats mit der Zeit unl. in W., da es sich mit dem stets noch vorhandenen Tricalciumphosphat zu sek. Calciumphosphat umsetzt, das in Ammoniumcitrat lösl. ist u. als zurückgegangene Phosphorsäure (d. h. unl. gewordenes prim. Calciumphosphat) bei der Wertbest. der Superphosphate in Betracht kommt.

Calciumhypophosphit, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, *Calcium hypophosphorosum bildet leichtl. Krist. (Darst. u. Eigensch. s. Hypophosphite S. 211).

Calciumcarbid, CaC_2 (S. 228) wird technisch durch Schmelzen von CaO mit Kohle im elekt. Ofen in schwarzgrauen kristallin. Massen erhalten; rein bildet es farblose Krist. Es entwickelt mit W. u. Säuren Acetylgas, C_2H_2 , das zur Beleuchtung, Darst. von H, Ruß u. zu organ. Synthesen dient; gemischt mit Calciumphosphid gibt es mit W. durch Bild. von P_2H_4 (S. 211) selbstentzündliches Acetylergas (Anw. zu Marinesignalen); bei Rotglut gibt es mit W. $\text{CaO} + 2\text{CO}_2 + 10\text{H}$.

Glühend bindet es N zu Kalkstickstoff (S. 194, 2) u. dient daher zur Trennung der Edelgase vom N (S. 222), mit Metallen in N erhitzt bewirkt es deren Bild. zu Nitriden: $\text{CaC}_2 + 3\text{Mg} + 2\text{N} + 5\text{O} = \text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{CaO} + 2\text{CO}_2$, viele Metalloxyde reduziert es beim Glühen zu Metallen.

Calciumcarbonat, CaCO_3 . *Vork.* 1. In ganzen Gebirgszügen, amorph oder kristallin., als Kalkstein, CaCO_3 , u. Dolomit, $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, in großen Schichten körnig kristallin. als Marmor, amorph als Kreide, schiefrig als lithographischer Schiefer usw. Schreibkreide s. S. 256.

2. Als Kalkspat (Calcit, Doppelspat) in hexagonalen Krist. (Rhombodern, Skalenodern), als Aragonit in rhombischen Säulen.

3. In der Ackererde, in allen Pflanzen u. Tieren (S. 230); Versteinerungen bestehen namentlich aus CaCO_3 , SiO_2 , Kieselsäuren, Schwefelkies.

4. Gelöst als primäres Calciumcarbonat (S. 165) in den tierischen Säften u. Flüss., den natürlichen W. u. vielen Mineralwässern.

Darst. Alkalicarbonat fällt es aus Calciumsalzlös., als amorphes Pulver (*Calcium carbonicum praecipitatum), z. B. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3$; beim längeren Liegen in der betr. Lös. wird es je nach deren Temp. rhombisch oder hexagonal kristallinisch.

Eigensch. Geglüht zerfällt es: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, in W. ist es unlös., CO_2 enthaltendes W. löst es als primäres Calciumcarbonat; $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$, weshalb dieses in jedem W. aus kalkhaltigem Boden vorkommt.

Wird solches W. der Luft ausgesetzt, so verliert es CO_2 , u. CaCO_3 fällt aus, das so den Sprudelstein, Tropfstein, Kalktuff usw. bildet; das gleiche erfolgt beim Kochen des W., wobei sich CaCO_3 als kristallin. Kruste an den Gefäßwänden abscheidet (Kesselstein der Dampfkessel).

Calciumsiliat, CaSiO_3 , ein Bestandteil vieler Mineralien, der Hochofenschlacke, Gläser u. des Zements, findet sich rein als Wollastonit u. wird durch Schmelzen von Sand (SiO_2) mit Calciumcarbonat erhalten.

Ein künstl. Calciumsiliat ist der zu Bauzwecken dienende Kalksandstein, erhalten durch Erhitzen einer feuchten Mischung von Sand mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. unter starkem Druck, wobei das oberflächlich entstehende CaSiO_3 die Sandkörner verkittet. Gläser s. unten, Zemens s. S. 287.

b. Erkennung der Calciumverbindungen.

1. Sie färben die nichtleuchtende Flamme gelbrot (Anw. zu Bremerlicht, s. Strontium); im Spektrum dieser Flamme tritt namentlich eine intensiv grüne u. eine violette Linie hervor.

2. Oxalsäure Salze fallen selbst aus sehr verd. Lös. der Calciumsalze weißes Calciumoxalat, CaC_2O_4 , unl. in Essig- u. Oxalsäure. (Barium- u. Strontiumsalze werden nur aus ihren konz. Lös. gefällt.)

3. H_2SO_4 fällt nur aus konz. Calciumsalzlös. (Unterschied v. Barium- u. Strontiumsalzen), kristallin. Calciumsulfat, CaSO_4 , fast unl. in Säuren.

c. Allgemeines über Gläser.

Calcium- u. Bleisilicate sind krist. u. unl. in W., Alkalisilicate sind amorph u. lös. in W.; alle werden durch Säuren zersetzt.

Schmilzt man aber Calcium- oder Bleisilicate in best. Verhältnissen mit Alkalisilicaten zusammen, so erhält man durchsichtige, amorphe Massen, die kaum von Säuren oder W. angegriffen werden u. das Glas bilden; Glas wird betrachtet als ein amorphes Doppelsiliat oder als feste Lös. der betr. Silicate ineinander.

Jenaerglas, ausgezeichnet durch Beständigkeit gegen chem. Angriffe, Temperaturwechsel, durch Lichtbrechungs- u. Zerstreuungsvermögen, sowie Quarzglas, das widerständig gegen chem. Angriffe u. Temperaturwechsel ist, haben mit eigentlichen Gläsern nur den Namen gemeinsam.

Jenaerglas wird durch ganzen oder teilweisen Ersatz der Kieselsäuren durch Phosphor- oder Borsäure, der Ca-, Pb- u. Alkalimetalle durch Ba-, Al-, Mg-, Zn-Metall dargestellt.

Zur Darst. des gew. Glases wird Sand (SiO_2) mit Kalkstein (CaCO_3) u. Soda (Na_2CO_3) geschmolzen; bei böhmischem Glas wird Pottasche (K_2CO_3) verwendet, englisches Glas wird aus K_2CO_3 , Sand u. Bleioxyd hergestellt. Je einfacher ein Glas zusammengesetzt ist, desto leichter wird es beim Erhitzen entglast, d. h. es kristallisieren Bestandteile desselben aus.

1. Gemeines Glas, Flaschenglas, ist Natriumcalciumsiliat, durch Ferroxyd grünlich oder durch Ferrioxyd bräunlich gefärbt.

2. Gewöhnliches, weißes Glas ist entfärbtes gemeines Glas, was durch Zusatz von Braunstein (MnO_2) bei grünen Gläsern erfolgt, da die hierdurch entstehende violette Färbung die Komplementärfarbe von grün ist.

3. Böhmisches Glas, Crownglas, ist Kaliumcalciumsiliat, viel schwerer schmelzbar als Natriumglas, dient daher besonders zu chem. Geräten.

4. Englisches Kristallglas, Flintglas, Straß, ist Kaliumbleisilikat, schmilzt leicht, ist stark lichtbrechend, besitzt hohen Glanz, dient zu optischen u. Luxusgegenständen.

5. Hartglas, das auch elastisch ist, entsteht durch Eintauchen des noch heißen Glases in heißes Fett u. langsames Erkaltenlassen in diesem; es zerspringt leicht explosionsartig, während das aus versch. Glasschichten von versch. Ausdehnung hergestellte Verbundglas erhitzt in kaltes W. getaucht werden kann, ohne zu zerspringen (s. auch Quarzglas S. 235).

6. Gefärbtes Glas u. durchsichtige Emailfarben (s. unten) erhält man durch Auflösen von Metalloxyden im geschmolzenen Glase; man färbt mit Kobaltoxyd blau, mit Ferrioxyd gelb, mit Cupri- oder Chromioxyd smaragdgrün, mit Uranoxyd fluoreszierend grün, mit Manganoxiden violett, mit Schwefelnatrium braun, mit Gold- oder Kupfermetall rubinrot (Aventurin- u. Rubinglas), schwarzes Glas ist intensiv gefärbtes violettes oder blaues Glas.

7. Milchglas, durch Zusatz von feingepulvertem Kryolith, Knochenasche, Stannioxyd erhalten, dient auch als Email (Schmelzglas) zum Überziehen von Metallen für Gebrauchs- u. Schmuckgegenstände.

Matzglas wird durch Ätzen mit HF-Gas (S. 190) oder mit dem Sandstrahlgebläse erhalten.

2. Strontium.

Atomgewicht 87,6 = Sr. Entdeckt von H. Davy 1808.

Es findet sich nur gebunden als Strontianit, SrCO_3 , u. Cölestin, SrSO_4 , gelöst als Hydrocarbonat in einigen Mineralw. (Kreuznach).

Das silberweiße Metall, vom spez. Gew. 2,5, gegen 800° schm., wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Strontiumchlorid erhalten (S. 238).

a. Verbindungen des Strontiums.

Strontiumoxyd, SrO , Ätzstrontium, entsteht durch Glühen von Strontiumnitrat als poröse, graue Masse; mit H_2O gibt es unter Erhitzung

Strontiumhydroxyd, Sr(OH)_2 , welches in 50 T. W. lösl. ist, daraus beim Abdampfen als $\text{Sr(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ krist. u. beim Glühen in H_2O u. SrO zerfällt.

Strontiumsalze, stellt man aus Strontianit (SrCO_3) dar, den man in den betr. Säuren löst, dann zur Krist. abdampft usw. Verwendung in der Feuerwerkerei s. unten, in der Zuckerfabrikation s. „Rohrzucker“. SrS s. S. 136.

b. Erkennung der Strontiumverbindungen.

1. Sie färben die nicht leuchtende Flamme karminrot; im Spektrum dieser Flamme tritt eine orange u. eine blaue Linie hervor.

Die Eigensch. der Sr-Verb., Flammen karminrot zu färben, ebenso wie die Eigensch. der Ca-Verb., Flammen gelbrot zu färben, findet Anw. als Bremerlicht, bei dem der elekt. Flammenbogen zwischen mit den betr. Verb. imprägnierten Kohlenstäben (Effektkohlen) übergeht.

2. H_2SO_4 fällt auch aus verd. Lös. weißes, feinkristallin. Strontiumsulfat, SrSO_4 , unlösl. in Säuren; anwesende Bariumverb. müssen vorher durch Kaliumdichromat ausgefällt werden (S. 262,9).

3. Barium.

Atomgewicht 137,4 = Ba. Entdeckt von H. Davy 1808.

Es findet sich nur gebunden als Witherit, BaCO_3 , u. Schwerspat, BaSO_4 ; Spuren von Bariumverb. finden sich im Tabak u. anderen Pflanzen. Das silberweiße Metall, vom spez. Gew. 3,7, bei 850° schm., wird durch Elektrolyse geschmolzenen Bariumchlorids erhalten (S. 238).

a. Verbindungen des Bariums.

Bariumoxyd, BaO , durch Glühen des Bariumnitrats, bzw. Bariumdioxyds, s. unten, erhalten, ist eine weiße, kristallin. Masse, welche sich in W. löst zu

Bariumhydroxyd, $\text{Ba}(\text{OH})_2$; es krist. als $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, ist in 20 Tln. W. lösl. (Barytwasser), schmilzt unzersetzt bei Rotglut.

Bariumperoxyd, BaO_2 , entsteht beim Erhitzen von BaO in O auf etwa 600° (s. S. 159,2); beim Vermischen einer Lös. von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit H_2O_2 fällt kristallin. $\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (sog. Bariumperoxydhydrat).

Es ist ein weißes, wasserunl. Pulver, wie alle Peroxyde, ohne bas. Eigensch.; verd. Säuren geben damit H_2O_2 (S. 167,1), bei Gegenwart von Mangandioxyd aber O; konz. H_2SO_4 entwickelt daraus ozonhaltigen O (S. 162,3), Kaliumferricyanid u. alle Schwermetallsalze auf Zusatz von Wasser O.

Bariumsulfat erhält man aus Witherit (BaCO_3) durch Lösen in den betr. Säuren u. Abdampfen zur Krist.; Bariumchlorid, *Baryum chloratum, $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet farblose, wasserl., rhomb. Krist.; Bariumsulfat, BaSO_4 (Darst. unten), dient als Permanentweiß, Blanc fixe, als Anstreichfarbe, seine Gemenge mit bas. Bleicarbonat als Venetianer-, Hamburger-, Holländerweiß; Citobarium ist reinstes BaSO_4 , als Kontrastmittel für Röntgenstrahlendurchleuchtung dienend u. mit Eiweiß als Eubaryt.

b. Erkennung der Bariumverbindungen.

1. Sie färben die nichtleuchtende Flamme fahlgrün; im Spektrum derselben tritt eine hellgrüne Linie hervor.

2. H_2SO_4 fällt selbst aus sehr verd. Lös. weißes, amorphes Bariumsulfat, BaSO_4 , unl. in Säuren u. Basen (s. Blei).

3. Kaliumdichromat fällt gelbes Bariumchromat, BaCrO_4 , Kieselfluorwasserstoffsäure weißes Bariumsilicofluorid, BaSiF_6 , beide unl. in Essigsäure; Ca- u. Sr-Salze werden durch diese Reagenzien nicht gefällt.

4. Radium.

Atomgewicht 226,4 = Ra. Entdeckt 1898 von M. Curie.

Es kommt namentlich vor im Uranpecherz, U_3O_8 , u. im Carnotit, $\text{UO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$, in Spuren im Erdreich u. den Thermalquellen.

Es findet sich bei der Darst. der Uransalze in deren Mutterlauge, aus der es zusammen mit stets vorhandenen Bariumverb. als Radiumbromid, RaBr_2 , auskristallisiert; vom Bariumbromid kann man es durch oft wiederholte Umkristallisation trennen, da Radiumbromid etwas schwerer lösl. ist; 30 000 kg Uranpecherz liefern dabei etwa 1 g Radiumbromid.

Durch Elektrolyse von Radiumbromidlös. wird an der aus Quecksilber bestehenden Kathode (S. 243,3) Radiumamalgam erhalten, welches beim Erhitzen im H-Strome Radium als silberglänzendes Metall hinterläßt, das bei 700° schmilzt, H_2O zersetzt u. an der Luft schwarzes Radiumnitrid bildet. Weitere Eigensch. u. Zerfall in andere Elemente s. unten u. Radiochemie S. 140.

Radiumverb. unterscheiden sich von Bariumverb. durch ihre Radioaktivität, ihre Eigenschaft, die Flamme karminrot zu färben, u. durch das Spektrum, in dem zwei rote Linien hervortreten. Radiumsalze (Radium des Handels) bilden farblose Krist., die an feuchter Luft zerfließen u. dann keine Strahlen mehr aussenden, was aber nach dem Trocknen wieder erfolgt.

Elemente u. Verbindungen der Radiometallgruppe.

1. Uran I \rightarrow Uran $\text{X}_1 \rightarrow$ Uran $\text{X}_2 \rightarrow$ Uran II \rightarrow Uran Y \rightarrow Ionium \rightarrow Radium \rightarrow Rad. Eman. \rightarrow Rad. A. \rightarrow Rad. B. \rightarrow Rad. C \rightarrow Rad. D \rightarrow Rad. E \rightarrow Rad. F. \rightarrow Inakt. Uranblei.
 2. Proloaktinium \rightarrow Akt. \rightarrow Radioakt. \rightarrow Akt. X \rightarrow Akt. Eman. \rightarrow Akt. A \rightarrow Akt. B \rightarrow Akt. C \rightarrow Akt. D \rightarrow Unbek. inakt. Endprod.
 3. Thor \rightarrow Mesothor 1 \rightarrow Mesothor 2 \rightarrow Radiothor \rightarrow Thor X \rightarrow Thor Eman. \rightarrow Thor A \rightarrow Thor B \rightarrow Thor C \rightarrow Thor $\text{C}_1 \rightarrow$ Thor $\text{C}_2 \rightarrow$ Inakt. Thor 208

Entdeckt seit 1809 von M. u. P. Curie, Becquerel, Dorn, Debiere, Giesel, Marckwald, Rutherford, Soddy, G. C. Schmidt, Villard u. a.

Atomgew., Symbole, Ordnungszahlen, Halbzeiten s. Tabelle S. 142, Eigensch. s. S. 140 u. S. 264, Uran s. S. 306, Thorium s. S. 297.

Daß die auseinander entstehenden Radioelemente d. drei Reihen nicht immer mit fortlaufenden Buchstaben bezeichnet sind, beruht auf der später erfolgten Entdeckung u. Einreihung vieler derselben.

Verb. der Radioelemente sind nur bei den langlebigen Radioelementen in zum Studium genügenden Mengen herstellbar; ihre chem. Eigensch. entsprechen den bei den Ordnungszahlen 81–92 als Hauptelemente der in Plejaden angeführten radioakt. oder inakt. Elementen (S. 101 u. S. 143); die drei Emanationen sind chem. indifferent, gehören also zu den Edelgasen; die radioakt. Eigensch. d. Radioelemente bestehen in deren Verb. unverändert weiter.

Radioaktivität findet sich nur bei Elementen mit hohem Atomgew., d. h. wenn die Stoffmenge in einem Atom sich in zu großen Mengen anhäuft, so findet Atomzerfall statt, als dessen Begleiterscheinung die Radioakt. auftritt; alle Radioelemente haben ein Atomgew. von über 200 u. dementspr. keine Ordnungszahl im period. System unter 81 (S. 101).

Aus den Zerfallsprodukten, d. h. aus den Strahlen, der Emanation u. der mitgeteilten Radioakt. (s. S. 141), ergibt sich der Aufbau der Atome der Radioelemente aus elektropos. Heliumatomen u. elektroneg. Elektronen; die meisten Radioelemente sind nur in Spuren bekannt, Uran, Thor, Radium u. Radiumemanation (Niton) werden bei den chem. ähnlichen Elementen betrachtet; Uran_X heißt auch Brevium, Radium D Radioblei, Radium F Polonium oder Radiotellur.

Vork. Die Radioelemente der Uran- u. Protoaktiniumreihe kommen in den Uranerzen, die der Thorreihe in den Thormineralien vor (s. S. 138).

Darst. Manche Radioelemente einer Reihenfolge wurden durch Zufall, andere durch system. Forschung gefunden; nur 10 sind wägb. darstellbar.

Radioelemente von großer u. mittlerer Lebensdauer lassen sich durch kalorische oder elektrolyt. Methoden oder chem. trennen, bzw. nebeneinander nachweisen.

Die Trennung gelingt oft dadurch, daß best. Radioelemente mitgefällt werden, wenn man in ihren Lös. Niederschläge erzeugt (sog. Mitreißen); setzt man z. B. zu Uransalzlös. eine Bariumchloridlös. u. dann H₂SO₄, so reißt das ausfallende Bariumsulfat das Uran X mit; auch Tierkohle adsorbiert nur best. Radioelemente aus deren Lös.

Die Trennung kann zuweilen durch Lösungsmittel erfolgen; schüttelt man z. B. eine wäss. Lös. von Uransalz mit Äther, so löst dieser nur Uran X; auch die versch. Fällbarkeit der Radioelemente aus Lös. durch Metalle, das versch. Verhalten dieser Niederschläge, die Elektrolyse dieser gelösten Niederschläge, bzw. der ursprünglichen Lös., dienen zur Trennung.

Läßt man z. B. ein Platinblech mit Radiumemanation längere Zeit in Berührung, so bildet sich auf demselben ein aktiver Beschlag von Ra A, Ra B, Ra C, der sich beim Eintauchen des Platinblechs in Säuren löst; wird nun die Lös. der Elektrolyse unterworfen, so scheidet sich an einer Platinkathode Ra C ab, worauf man aus der Lös. Ra B durch Zusatz von Bariumsalz u. Fällen desselben mit Schwefelsäure mit dem Niederschlag von Bariumsulfat niederreißt.

Läßt man das Platinblech mit dem Niederschlag von Ra A, Ra B, Ra C, 20 bis 30 Min. liegen, so ist Ra A durch Umwandlung verschwunden, durch Erhitzen auf 630° verflüchtigt sich dann Ra B u. setzt sich auf den Wänden eines das Platinblech umgebenden Gefäßes ab, während Ra C zurückbleibt.

Mesothor 1 wird gemischt mit Radium als Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Monazitsandes in der Gasglühlichtindustrie gewonnen (S. 288) u. da seine Salze die Hälfte der Radiumsalze kosten, so finden sie als Ersatz der letzteren med. Anw.

Gemenge aus isotopen Radioelementen lassen sich chem. nicht trennen, ihr Nachweis nebeneinander ist also nur durch die versch. radioakt. Eigensch. möglich.

Radioelemente von kurzer Lebensdauer sammeln sich bei genügend langer Aufbewahrung des Mutterelements in diesem bis zu einem best. Gleichgew. an, so daß das Verhältnis, in dem die Menge irgendeines Radioelementes der Reihe zu der Menge irgendeines anderen Radioelementes der Reihe steht, einen konstanten Wert hat; daß aber hier ein Gemenge vorliegt, zeigt die Halbwertzeit (Halbzeit S. 141), welche nicht konstant ist, sondern verschieden groß, je nachdem das Gemenge kürzere oder längere Zeit besteht.

Man kann nun durch graphische Darst. aus dem Logarithmus der Größe der Strahlung als Ordinate u. der zeitlichen Abnahme der Strahlung als Abszisse verwickelte Kurven (Abklingungskurven) erhalten, aus denen sich auf mathemat. Wege die Anzahl der Radioelemente ableiten läßt, welche ineinander umgewandelt werden, sowie auch deren Zerfallskonstanten; würde ein Radioelement nur ein einziges anderes Element bilden, so würde bei der entspr. graph. Darst. eine gerade Linie statt der Kurve auftreten.

Auch die Art der nacheinander auftretenden Strahlungen ermöglicht oft die Feststellung der Art u. Anzahl der Radioelemente in einem Gemenge derselben, da manche Zwischenelemente nur Alpha- oder Betastrahlen, andere aber Alpha- und Betastrahlen, u. wieder andere sowohl diese als auch Gammastrahlen aussenden.

Eigensch. Radioelemente nehmen die Ordnungszahlen 81 bis 92 des period. Systems ein, so daß es 10 Gruppen derselben gibt (S. 143); diejenigen mit gleicher Ordnungszahl (u. dementspr. gleicher Kernladungszahl) sind trotz ihrer versch. oder gleichen Atomgew. chem. identisch, unterscheiden sich also nur durch ihre S. 140 besprochenen radioaktiven Eigensch.

Elemente u. Verbindungen der Magnesiumgruppe.

Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium.

Sie treten in ihren Verb. fast nur zweiwertig auf; ihr spezif. Gew. nimmt mit dem Atomgew. zu, ihr Schmelz- u. Siedepunkt ab.

Erhitzt sind sie flüchtig u. verbrennen dabei zu den Oxyden BeO usw.; außer Oxyden bilden sie Peroxyde, z. B. MgO_2 .

An trockner Luft sind sie beständig, W. zersetzen sie kompakt unter Bild. von Oxyden bei Rotglut, hingegen zersetzen fein gepulvertes Zink u. Magnesium W. schon bei gew. Temp. allmählich unter Bild. von Hydroxyden.

Ihre Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Phosphate sind, wie die aller nachfolgenden Gruppen, unl. in Wasser. Die Oxyde des Berylliums u. Magnesiums werden durch Kohle nicht zu Metallen reduziert.

Die Hydroxyde des Zinks u. Cadmiums lösen sich in NH_3 zu komplexen Amminen, die auch vom Magnesium bekannt sind, die Hydroxyde des Berylliums u. Zinks lösen sich in Alkalilauge, z. B. zu Na_2ZnO_2 .

Ihre Carbonate u. Chloride erleiden leicht Zersetzung zu bas. Salzen oder Oxyden, oft schon beim Abdampfen ihrer wäss. Lösungen.

Ihre isomorphen Carbonate zerfallen geglüht in Oxyde u. CO_2 .

Ihre leichtl. Sulfate bilden (außer Berylliumsulfat) mit den Alkalisulfaten leichtl., isomorphe Doppelsalze (S. 267) u. ebenso die Chloride mit Alkalichloriden, z. B. $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$, $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Sulfide des Berylliums u. Magnesiums sind in W. lösl., Zinksulfid ist in verd. Säuren lösl., Cadmiumsulfid darin unlöslich.

Carbide, z. B. Be_2C , u. Nitride, z. B. Mg_3N_2 , bilden nur Beryllium u. Magnesium.

1. Beryllium.

Atomgewicht 9,1 = Be. Entdeckt von Wöhler 1827.

Es findet sich nur gebunden im Phenakit, Be_2SiO_4 , Chrysoberyll, $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$, u. Beryll (Heliodor), $(\text{Be}_3\text{Al}_2)\text{Si}_6\text{O}_{18}$; letzterer bildet durch Chromoxyd grün bzw. blaugrün gefärbt die Edelsteine Smaragd u. Aquamarin. Es wird durch Elektrolyse von Berylliumkaliumfluorid, $\text{BeF}_2 + 2\text{KF}$, oder Erhitzen desselben mit Natrium dargestellt, ist silberweiß, spröde, bei 1300° schm., vom spez. Gew. 1,8, leichtl. in Säuren. Weitere Eigensch. s. S. 264.

Berylliumsalze schmecken süß, daher heißt Beryllium auch Glycinium. Aus den Beryllsalzen fällt NH_3 oder Alkalilauge Berylliumhydroxyd, $\text{Be}(\text{OH})_2$, im Überschuß der Alkalilauge lösl. zu Alkaliberyllaten, z. B. Na_2BeO_3 ; Ammoniumcarbonat fällt Berylliumcarbonat, BeCO_3 , lösl. im Überschuß des Fällungsmittels; weitere Eigensch. s. oben.

2. Magnesium.

Atomgewicht 24,3 = Mg. Entdeckt von Davy 1808.

Vork. 1. Nur gebunden als MgCO_3 , den Magnesit, Talk- u. Bitterspat bildend, als Dolomit, $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$ Gebirge bildend.

2. Als Magnesiumsilicat (S. 236) den Olivin, Speckstein, Serpentin, Meerschaum, Talk (gepulvert Talcum, Federweiß) bildend.

Magnesium-Calciumsilicate sind die Augite (Pyroxene), Hornblenden (Amphibole), Asbeste (Amianth); Magnesium-Aluminiumsilicate bilden den Chlorit u. Magnesiumglimmer (Biotit), welche auch gebirgsbildend auftreten; Magnesium-Nickelsilicat bildet den Garnierit.

3. Als Sulfat u. Chlorid in den Abraumsalzen, z. B. als Carnallit: $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$, als Kieserit, $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, ferner gelöst im Meerw., in den Bitterw. u. vielen tierischen Organen.

Als Abraumsalze (S. 242) finden sich Kainit $\text{MgSO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, Schönit $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, Polyhalit $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, Leonit $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, ferner Tachhydrit, $\text{CaCl}_2 + 2\text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, Boracit $4\text{MgB}_2\text{O}_7 + \text{MgO} + \text{MgCl}_2$, u. ein Gemenge von Kieserit + KCl + NaCl als Harzsatz.

4. Als Phosphat u. Carbonat in Pflanzen u. Tieren, besonders in Samen u. Knochen; Harn- u. Darmsteine bestehen oft aus Ammonmagnesiumphosphat, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, das auch im Guano vorkommt.

5. Als komplizierte org. Pyrrolverb. das Chlorophyll aufbauend.

Darst. Durch Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Na, im großen durch Elektrolyse von geschmolzenem Magnesiumchlorid oder Carnallit.

Eigensch. Silberglänzendes, an trockner Luft sich nicht oxydierendes Metall, vom spez. Gew. 1,75, welches sich hämmern, zu Draht ausziehen u. gießen läßt; es schmilzt bei 650° , verdampft bei 1120° . An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blendend weißem, an chem. Strahlen reichem Lichte, zu nichtflüchtigem weißem Magnesiumoxyd, MgO , Magnesia usta (Anw. in der Feuerwerkerei u. Blitzlichtphotographie).

Verd. Säuren (S. 177) lösen es unter H-Entw. zu den entspr. Salzen; dieselben schmecken bitter, daher heißt Magnesiumsulfat, MgSO_4 , Bittersalz, u. dieses enthaltende Mineralw. Bitterwässer.

Alkalilaugen greifen es nicht an, kochendes W. zersetzt es langsam, da es sich mit einer schützenden Schicht von MgO überzieht.

Es ist ein starkes Reduktionsmittel u. entzieht daher den Oxyden der meisten Metalle u. Nichtmetalle beim Erhitzen den O, unter Freimachung der betr. Elemente (s. 233 u. S. 238).

Wichtig ist die Wirkung von Magnesiumpulver bei Anwesenheit wasserfreien Äthyläthers auf Halogenalkyle, wobei Magnesiumhalogenalkyle entstehen, z. B. $\text{J}^-\text{Mg}^+\text{CH}_3$, welche zur Synth. zahlreicher org. Verb. dienen (s. Magnesiumhalogenalkyle).

a. Legierungen des Magnesiums.

Legierungen mit Aluminium dienen als Magnalium u. Elektronleichtmetall in der Technik, mit Zink zur Feuerwerkerei; (Amalgame S. 240).

b. Verbindungen des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, MgO , Bittererde, Talkerde, Magnesia, *Magnesia usta, findet sich als Periklas, sowie im Boracit (S. 265). Es wird durch Glühen des Magnesiumcarbonats oder Magnesiumhydroxyds, unrein als Nebenprodukt bei der SO_2 -Darst. aus Kieserit mit Kohle erhalten (S. 173) als weißes, amorphes, leichtes Pulver, in W. fast unl., schwach gegläht verbindet es sich langsam mit W. zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Durch Zusatz von etwas CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , sintert MgO bei hohen Temp. zu festen Stücken, die wegen ihrer Feuerbeständigkeit Anw. finden zu sog. Magnesitsteinen, Tiegeln, zum Ausfüttern von elekt. Öfen u. Bessemerbirnen, zu Haltern von Glühstrümpfen usw.; auch reines MgO wird zu Geräten verarbeitet u. zu Magnesiastiften, welche, da sie die Flamme nicht färben, wie Platindraht zu Flammenreaktionen dienen.

Eine Schmelze von MgO mit Zircon- u. Yttriumoxyd leitet bei hoher Temp. Elekt. u. leuchtet dann intensiv (Anw. als Nernstlicht, das entsteht, wenn durch vorher erhitzte Stäbe aus diesen Oxyden Elekt. strömt).

MgO mit Magnesiumchloridlös. zu einem Brei verrührt, bildet bald eine steinharte Masse, welche nicht wetterbeständig ist, aber zu Innenbauten Anw. findet als Sorel- oder Magnesiazement; gemischt mit Sägemehl bildet es den Xylolith, zu Tischplatten u. Fußböden dienend, gemischt mit Wollfasern u. Holzschliff findet es Anw. als Elfenbeinersatz zu Billardkugeln usw.

Magnesiumhydroxyd, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, findet sich als Buzit, fällt aus Lös. der Magnesiumsalze durch Alkalilauge als weißes, amorphes, in W. fast unl. Pulver.

In Ammoniumsalzen ist es lösl.; daher fällt NH_3 nur einen Teil der Magnesiumsalze als $\text{Mg}(\text{OH})_2$, infolge der entstehenden komplexen Ammoniumsalze; z. B. $\text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{HOH} = [\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_2]\text{Cl}_2$ (S. 31).

Die mit NH_3 versetzte Lös. von Magnesium- u. Ammoniumsalzen dient als Magnesiainmixture zum Nachweis von Phosphor- u. Arsensäure (S. 217).

Magnesiumperoxyd, MgO_2 , ein amorphes, in W. unl. Pulver findet med. Anw. als Magnesiumperhydrolyd, Magnodat.

Magnesiumchlorid, MgCl_2 , findet sich im Carnallit usw. (S. 265) u. wird bei vielen chem. Prozessen als Nebenprodukt gewonnen. Es bildet mit $6\text{H}_2\text{O}$ zerfließliche Krist., welche beim Verdampfen ihrer wäss. Lös. oder durch überhitzten Wasserdampf sich zersetzen: $2\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{MgCl}_2 + 2\text{HCl}$ (Anw. zur Darst. von HCl u. Cl s. S. 181, t).

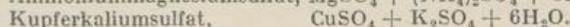
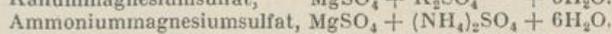
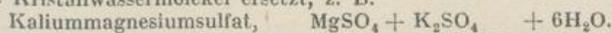
Wasserfrei erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen des Doppelsalzes $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$. in kristallin. Massen, die erhitzt unzersetzt verdampfen u. geschmolzen viele Metalloxyde u. manche Metallpulver lösen u. beim Erkalten in schönen Krist. abscheiden.

MgCl_2 wird in größter Menge gebraucht, um Baumwollfaser feucht u. geschmeidig zu erhalten; Lös. von Chloraten u. Nitraten macht es direkt oxydierend wie ihre freien Säuren, so daß sie z. B. Jod aus Jodiden frei machen u. viele org. Stoffe oxydieren.

Magnesiumsulfat, MgSO_4 . *Vork.* Kristallwasserfrei als Kieserit; in den Doppelsalzen Polyhalit, Leonit, Kainit u. Schönit (S. 265); gelöst im Meerw. u. in den Bitterwässern. *Darst.* Durch Lösen von Magnesiumcarbonat in verd. H_2SO_4 oder durch langes Kochen von Kieserit mit W.

Eigensch. Beim Abdampfen seiner wäss. Lös. krist. es in bitteren, rhombischen Prismen, $MgSO_4 + 7H_2O$ (Bittersalz, *Magnesium sulfuricum, Epsomsalz), lösl. in 1,5 T. W. Beim Erhitzen auf 100° verliert es 5 Mol. H_2O (*Magnesium sulfuricum siccum, $MgSO_4 + 2H_2O$), bei 150° verliert es noch 1 Mol. H_2O u. das letzte Mol. H_2O gegen 260° (S. 42).

Die analog konstituierten Sulfate des Magnesiums, Zinks, Cadmiums, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels sind isomorph u. enthalten, wie auch das mit 5 Mol. H_2O krist. Cuprisulfat, 1 Mol. H_2O fester gebunden. Sie alle, ferner Mercurisulfat, bilden mit Alkalisulfaten analog konstituierte u. isomorphe Doppelsalze (monokline Prismen), indem das Alkalisulfat die eine fester gebundene Kristallwassermolekel ersetzt, z. B.



Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, *Vork.* S. 265, bildet Rhomboeder, isomorph den Carbonaten Kalkspat, Zinkspat, Manganspat, Eisenspat usw.; in geringer Menge ist es neben Magnesiumphosphat in den Knochen enthalten, gelöst als Hydrocarbonat in den Pflanzen u. Tieren u. einigen Mineralwässern.

Leitet man CO_2 zu in W. verteiltern, bas. Magnesiumcarbonat, so entsteht eine Lös. von Magnesiumhydrocarbonat, $Mg(HCO_3)_2$, aus der sich beim Verdunsten Prismen von $MgCO_3 + 3H_2O$ abscheiden, beim Kochen der Lös. fällt bas. Magnesiumcarbonat aus. Es ist lösl. in Ammoniumsalzlös.; mit $KHCO_3$ bildet es ein schwerlösl. Doppelsalz (s. S. 246₃).

Basische Magnesiumcarbonate fallen aus Magnesiumsalzlös. durch Alkalicarbonat, haben nach Konz. u. Temp. der Flüss. versch. Zusammensetzung u. bilden das Magnesiumcarbonat des Handels, *Magnesium carbonicum, Magnesia alba. Es hat meist die Formel $4MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4H_2O$, u. ist ein weißes, lockeres Pulver oder wird in Würfel geformt.

c. Erkennung der Magnesiumverbindungen.

1. Sie werden mit Kobaltosalzlös. auf Kohle erhitzt fleischrot.
2. Sie werden aus ihren Lös. bei Anwesenheit von viel Ammoniumsalzen (s. Magnesiumhydroxyd) weder durch NH_3 , noch durch Alkalicarbonat u. -hydroxyde gefällt (Nachweis der Mg-Verb. im Filtrat der durch letztere Reagenzien gefällten Verb. der Erdalkalimetalle).
3. Natriumphosphatlös. mit Ammoniak gemischt fällt auch bei Gegenwart von Ammoniumsalzen weißes kristallin. Ammoniummagnesiumphosphat $(NH_4)MgPO_4 + 6H_2O$ S. 213₃).

3. Zink oder Zineum.

Atomgewicht 65,3 = Zn. Entdeckt von Paracelsus etwa 1530.

Vork. Nur gebunden als Edalgalmei oder Zinkspat, $ZnCO_3$, als Kieselzinkerz (u. selten als Willemit), $Zn_2SiO_4 + H_2O$, als gew. Galmei (Kieselzinkerz mit Zinkcarbonat), als Zinkblende, ZnS , als manganhaltiges Rotzinkerz, ZnO; diese Erze enthalten stets geringe Mengen der entspr. Cadmiumverb.; Spuren von Zinksalzen finden sich fast in allen Pflanzen.

Darst. Durch Glühen der Zinkerze an der Luft erhält man Zinkoxyd, welches durch Erhitzen mit Kohle reduziert wird: $ZnO + C = Zn + CO$; Zink verflüchtigt sich u. wird in Vorlagen verdichtet (Werkzink).

Anfangs sind die Vorlagen noch so kalt, daß sich das Zink als feines Pulver abscheidet, gemischt mit dem leichter flüchtigen Cadmium, sowie mit Cadmium- u. Zinkoxyd, welche sich in der zuerst noch vorhandenen Luft bilden; dieses Zinkstaub genannte Gemenge dient als Reduktionsmittel

u. zur Darst. des Cadmiums. Werkzink wird auf reines Elektrolytzink verarbeitet (S. 271,1).

Eigensch. Bläulichweißes, kristallin. Metall, vom spez. Gew. 7,1, bei gew. Temp. ziemlich spröde, bei 100—150° hämmer- u. walzbar, bei 200° wieder spröde, bei 420° schmelzend, bei 950° verdampfend u. dann an der Luft mit grünlicher Flamme zu weißem Zinkoxyd, ZnO, verbrennend.

An feuchter Luft bedeckt es sich mit bas. Zinkcarbonat, $2\text{Zn}(\text{CO}_3) + 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, das darunter befindliches Zink vor weiterer Oxydation schützt; wegen dieser Beständigkeit an der Luft dient es ausgewalzt als Zinkblech, sowie zum Überziehen von Eisenblech (galvanisiertes Eisen).

In verd. Säuren löst es sich unter Entwicklung von H um so leichter, je unreiner es ist, z. B. in H_2SO_4 zu Zinksulfat, ZnSO_4 , in HCl zu Zinkchlorid, ZnCl_2 , die beide med. Anw. finden (Verhalten gegen HNO_3 s. S. 205, gegen Konz. H_2SO_4 s. S. 177).

Aus den Lös. der Salze des Kupfers, Bleis, Zinns, Silbers, Goldes, Platins usw. scheidet Zink die betr. Metalle als Pulver, bzw. schwammig ab (s. S. 125).

a. Legierungen des Zinks.

Dieselben werden später beim Kupfer u. Nickel besprochen.

b. Verbindungen des Zinks.

Zinkoxyd, ZnO, findet sich als Rotzinkerz, bildet sich beim Verbrennen von Zink an der Luft (*Zincum oxydatum crudum, Flores Zinci, Nihilum album, Zinkweiß); beim Glühen von Zinkcarbonat oder Zinkhydroxyd (*Zincum oxydatum) als weißes, amorphes, wasserunl. Pulver, erhitzt vorübergehend gelb werdend, lösl. in Säuren zu entspr. Salzen.

Zinkhydroxyd, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, fällt durch Alkalilauge oder NH_3 aus Zinksalzlös. $\text{ZnSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$, als ein weißer Niederschlag, lösl. im Überschusse von Alkalilauge oder Ammoniak (S. 269,3), sowie in verd. Säuren.

Zinkchlorid, ZnCl_2 , *Zincum chloratum, entsteht durch Lösen von Zink in Salzsäure u. vorsichtiges Abdampfen (S. 264) als ätzende, an feuchter Luft zerfließliche, in W. u. Wg. leichtl., kristallin. Masse oder wird in Stangen gegossen; aus starksaurer Lös. krist. es als $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Mit Zinkoxyd gibt es bald erhärtende Massen, die als Zahnplombe dienen; NH_3 absorbiert es unter Bildung von $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_x$. Lötwater ist eine wäss. Lös. des Lötosalzes $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NHC}$ (S. 217).

Zinksulfat, $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ weißer Vitriol, wird im großen durch gelindes Rösten von Zinkblende (ZnS), Ausziehen des Röstproduktes mit W., reiner durch Auflösen von Zink in verd. Schwefelsäure (*Zincum sulfuricum) u. Abdampfen der betr. Lös. erhalten. Es bildet in 0,6 T. W. lösl. Krst., isomorph dem Magnesiumsulfat, wie dieses mit Alkalisulfaten Doppelsalze bildend.

Zinkcarbonat, ZnCO_3 , findet sich als Edelmetz, isomorph dem Magnesiumcarbonat usw. Beim Fällen einer Zinksalzlös. mit Alkalicarbonat entsteht weißes, bas. Zinkcarbonat, der Zusammensetzung $m\text{ZnCO}_3 + n\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Zinksulfid, ZnS , Darst. s. unten, findet sich als Zinkblende, ist amorph, unl. in organ. Säuren; in H geglüht wird es kristallinisch u. durch Spuren von Kupfer erlangt es die Eigensch. mit Becquerelstrahlen aufzuleuchten (Sidotsche Blende); amorph bildet es, gemischt mit Bariumsulfat, die Malerfarbe Lithopone (Zinkolith, Griffithsweiß).

c. Erkennung der Zinkverbindungen.

1) Mit Kobaltosalzlös., auf Kohle geglüht, geben sie eine schöne grüne Masse Kobaltzinkat $\text{Co}(\text{ZnO}_2)$, welche auch als Malerfarbe dient (Rinmanns Grün, Sächsisch Grün).

2. Schwefelammonium fällt weißes Zinksulfid, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{ZnSO}_4 = \text{ZnS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, lösl. in verd. anorg. Säuren.

3. Alkalilauge, bzw. NH_3 , fällen weißes Zinkhydroxyd, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, s. $\text{Al}(\text{OH})_3$ S. 284, lösl. in deren Überschuß unter Bild. von Alkalizinkaten, z. B. $\text{Zn}(\text{OK})_2$, s. S. 264, bzw. zu komplexen Zinkammoniakverb., z. B. $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$, s. S. 33.

4. Cadmium.

Atomgewicht 112,4 = Cd. Entdeckt von Strohmeyer 1817.

Vork. Nur gebunden in den Zinkerzen, selten als Greenockit, CdS. *Darst.* Durch Dest. von Zinkstaub (S. 267) mit Kohle, wobei das Cadmium vor dem Zink entweicht u. durch nochmalige Dest. gereinigt wird.

Eigensch. Weißes, zähes Metall von 8,6 spez. Gew., bei 321° schmelz., bei 778° sied., bzw. bei Luftzutritt zu CdO verbrennend, leichtl. in Säuren.

Es dient zu leichtflüss. Legierungen u. galvan. Normalketten.

a. Legierungen des Cadmiums.

Dieselben werden beim Quecksilber u. Wismut besprochen.

b. Verbindungen des Cadmiums.

Cadmiumoxyd, CdO, entsteht beim Erhitzen von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ u. beim Verbrennen von Cd (s. oben) als braunes, mikrokristallin. Pulver.

Cadmiumhydroxyd, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, fällt aus Cadmiumsalzlös. durch Alkalilauge oder NH_3 als weißes Pulver, lösl. in mehr NH_3 zu komplexen Cadmiumamminen (S. 33), unlösl. in Alkalilauge, lösl. in Säuren zu den entspr. Salzen.

Cadmiumsalze, entstehen durch Lösen von Cd in den entspr. Säuren u. Abdampfen; sie bilden mit NH_3 leichtl. komplexe Ammine (s. S. 33).

Cadmiumsulfat, $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, krist. nur bei -20° mit $7\text{H}_2\text{O}$, bildet aber mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, die denen des Magnesiums, Zinks usw. entsprechen (S. 267). Cadmiumchlorid, $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist unzersetzt beim Erhitzen flüchtig (S. 264).

c. Erkennung der Cadmiumverbindungen.

1. Schwefelwasserstoff fällt schön gelbes Cadmiumsulfid, CdS, unlösl. in Ammoniumsulfid (Unterschied vom gelben Zinn- u. Arsensulfid), u. unl. in verd. Säuren; es bildet die Malerfarbe Cadmiumgelb.

2. Mit Soda auf Kohle geglüht, geben sie braunen Beschlag (CdO).

Elemente u. Verbindungen der Silbergruppe. Kupfer. Silber. Quecksilber.

Diese Elemente treten in ihren meisten Verb. einwertig, Kupfer u. Quecksilber auch zweiwertig auf.

Sie zersetzen W. selbst bei Rotglut nicht u. werden nicht von Salzsäure oder verd. Schwefelsäure gelöst, hingegen von Salpetersäure, bzw. konz. Schwefelsäure unter Entw. von NO, bzw. SO_2 zu den betr. Salzen.

Die Darst. der Chloride von in HCl unl. Metallen erfolgt durch Lösen ihrer Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in HCl, bzw. Behandeln der Metalle mit Chlor oder Königsw. (S. 205). Carbonate sind wenig beständig.

Ihre Sulfide sind in verd. Säuren unlösl., die Halogenverb. der einwertigen Reihe sind in W. unlöslich.

Die Hydroxyde des Kupfers zerfallen bei 100° , die des Silbers u. Quecksilbers schon bei ihrer Abscheidung in Oxyde + H_2O .

Außer normalen Oxyden sind Suboxyde bekannt, z. B. Cu_2O , Ag_2O u. Peroxyde, z. B. CuO_2 , Ag_2O_2 , ferner vom Kupfer die Hydride CuH u. CuH_2 u. einige Phosphide, z. B. Cu_3P_2 .

Die leichtl. Sulfate der zweiwert. Reihe bilden mit Alkalisulfaten Doppelsalze, isomorph den Sulfaten der Magnesiumgruppe, z. B. $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, u. ebenso bilden die Chloride mit den Alkalichloriden Doppelsalze, z. B. $\text{CuCl}_2 + 2\text{KCl}$, die man auch als komplexe Salze betrachtet, z. B. $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$. Ammoniak bildet mit den Salzen, bzw. mit den Oxyden, komplexe Metallammoniakverb. (s. S. 237 u. S. 280).

Quecksilber gehört nach seiner Stellung im periodischen System u. nach manchen physik. Eigensch. zur Magnesiumgruppe, nach den chem. Eigenschaften seiner Verb. aber zum Kupfer u. Silber, ebenso wie Gold nach dem period. System zur Silbergruppe, nach seinen chem. Eigensch. aber zur Platingruppe gehört; wenn man Gold mit der Ordnungsnummer 79 an das Platin mit der Ordnungsnummer 78 anschließt, so kann das Quecksilber mit der Ordnungsnummer 80 in die Silbergruppe eintreten (S. 100).

1. Kupfer oder Cuprum.

Atomgewicht 63,6 = Cu. Schon im Altertum bekannt.

Vork. Gediegen kristallin., zuweilen in regulären Krist.; gebunden als Rotkupfererz (Kuprit), Cu_2O , Kupferglanz, Cu_2S , Kupferlasur, $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$, Malachit, $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Viele Gesteine, Tiere, Pflanzen (daher auch Brot) enthalten Kupferspuren. Ferner findet sich Cu in nacherwähnten Mineralien.

Kupferkies (Chalkopyrit), $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$, Buntkupfererz, $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ (gemengt mit teerigem Ton als Kupferschiefer), in den Fahlerzen u. Bournoniten (S. 222); selten als Nantokit, CuCl , Atakamit, $\text{CuCl}_2 + 3\text{CuO}$, Covellin, Cu_2S ; Cuprisilicate bilden den grünen Chrysokoll u. Dioptas.

Darst. von Werkkupfer. 1. Aus den Oxyden u. Carbonaten durch Glühen mit Kohle erhält man Rohkupfer, das dem Schwarzkupfer entspricht u. wie dieses in Werkkupfer überführt wird.

2. Meist aus den Sulfiden durch umständliches Röstverfahren mit Kohle u. Silicaten, da zuerst die Sulfide des Eisens in der Schlacke abgeschieden werden müssen; hierbei erhält man zuerst Kupferstein mit 30—40 Proz. Cu, dann Schwarzkupfer mit 75—90 Proz. Cu, u. aus diesem schließlich Werkkupfer (S. 271).

a. Man röstet die Sulfide unvollkommen bei Luftzutritt, wobei fremde Metallsulfide fast ganz, Kupfersulfide nur zum Teil oxydiert werden.

b. Das Röstprodukt wird wiederholt mit Kohle u. Silicaten geschmolzen, wobei die fremden Metallsulfide sich als Oxyde in den Silicaten lösen u. als leichtflüssige Schlacke entfernt werden; das Kupfer sammelt sich nebst dem Cuproxyd, Cuprosulfid u. noch vorhandenen fremden Metalloxyden unter der Schlacke als Kupferstein (Rohstein) an.

c. Der Kupferstein wird mit Silicaten geschmolzen, wobei noch vorhandene fremde Metalloxyde zu Metallen reduziert werden, die mit den Sulfiden u. Oxyden des Cu das Rohkupfer, hier Schwarzkupfer genannt, bilden; oder man bläst in einer Bessemerbirne (s. Eisen) durch den geschmolzenen Kupferstein Luft, wobei fast alle fremden Metalloxyde in die Schlacke gehen; in beiden Fällen setzt sich das Cuprioxyd mit dem Cuprosulfid zu Kupfer um: $2\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{S} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$.

d. Das Schwarzkupfer wird mit Kohle (gebildet beim Umrühren mit Stangen aus frischem Holz) unter Aufblasen von Luft geschmolzen, wodurch noch vorhandenes Kupferoxyd reduziert, fremde Metalle aber oxydiert werden u. sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Werkkupfers (hier Gar- oder Raffinatkupfer genannt) abscheiden.

3. Kupferarme Schwefelerze verwandelt man durch Rösten in Cuprisulfat (S. 270), bzw. durch Schmelzen mit Alkalichloriden in Cuprichlorid,

u. fällt aus deren wäss. Lös. durch Eisen das Kupfer als braunen Schlamm (Zementkupfer), der wie Schwarzkupfer auf Werkkupfer verarbeitet wird.

Darst. von Reinkupfer. 1. Werkkupfer enthält noch bis zu 1 Proz. fremde Metalle, läßt sich daher schlecht auswalzen u. leitet Elekt. nicht gut, weshalb man es für best. Zwecke auf fast chem. reines Elektrolytkupfer verarbeitet.

Werkkupfer, bzw. Roh- oder Schwarzkupfer, wird in Platten als Anode in eine Cuprisulfatlös. gehängt; durch den elekt. Strom wird dasselbe gelöst u. es setzt sich an der aus reinem Kupferblech bestehenden Kathode ab, während sich die Beimengungen (auch Gold u. Silber) am Boden abscheiden.

2. Im Kleinen, chem. rein, durch Glühen von reinem Cuprioxyd im H-Strome oder durch Elektrolyse von reiner Cuprisulfatlös.

Eigensch. Rotes, sehr dehnbares, zähes Metall vom spez. Gew. 8,9, an trockner Luft beständig, an feuchter Luft sich mit grünem, bas. Cupricarbonat, $\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$, dem edlen Grünspan (Patina, Kupferrost) bedeckend; beim Glühen überzieht es sich mit schwarzem Cuprioxyd, CuO , bei mäßigem Luftzutritt mit rotem Cuprooxyd, Cu_2O (Kupferhammerschlag); bei 1083° schmilzt es u. siedet gegen 2300° .

Wegen seiner hohen Wärmeleitung dient es zu Siederöhren, Kochgefäßen usw., wegen seiner hohen Leitfähigkeit zu elekt. Leitungen.

Es ist unl. in verd. H_2SO_4 u. in HCl , löst sich aber allmählich darin u. bei genügendem Luftzutritt u. dann auch in org. Säuren u. in Fetten zu grünem org. Cuprisalzen (Gew. Grünspan), sowie in der Lös. von Alkalichloriden (Angriffbarkeit durch Meerw.) u. in NH_3 zu blauem Cupriammoniumhydroxyd, $\text{Cu}=\text{NH}_2^-\text{OH}$. Elektrocuprol ist eine Lös. von kolloidem Cu.

Es löst sich in heißer konz. H_2SO_4 zu blauem Cuprisulfat, CuSO_4 (Kupfervitriol) unter Entw. von SO_2 (S. 173), in verd. kalter HNO_3 zu blauem Cuprinitrat, $\text{Cu(NO}_3)_2$, unter Entw. von NO (S. 200).

Geschmolzenes Kupfer löst Gase, die es beim Erkalten zurückhält u. daher blasig erstarrt, weshalb es nicht durch Gießen in Formen, sondern durch Walzen u. Hämmern verarbeitet wird.

Kupfer bildet einwertig die Cupro- oder Kupferoxydulverb.; zweiwertig die Cupri- oder Kupferoxydverb.; verd. wäss. Lös. von Cuprosalzen sind farblos, von Cuprisalzen blau (s. Ionentheorie S. 85).

a. Legierungen des Kupfers.

Mit Zink, Zinn, Aluminium usw. bildet es gießbare, harte Legierungen (s. oben); solche von Kupfer u. Zink heißen Messing und sind auch walzbar, solche von Kupfer u. Zinn sind spröde u. heißen Bronzen (s. S. 241).

Gew. Messing oder Gelbguß ist eine Legierung von 2 T. Kupfer u. 1 T. Zink, bei größerem Cu-Gehalt ist es mehr rot (Rotguß), bei größerem Zn-Gehalt mehr weiß (Weißguß); solche Legierungen sind Tombak (Cuivrepoli, mit Gold plattiert Talmi), Eich-, Durana- u. Deltametall, Muntzmetall zu Schiffsbeschlägen, da es widerstandsfähig gegen Seew. ist, u. Blattgold (Schaumgold, Rauschgold), dessen Abfälle die Bronzefarben (Staubbronze) sind.

Bronzen unterscheidet man als Kanonenmetall, Glockenmetall, Spiegelmetall (ist fast silberweiß), antike Bronze; moderne Bronze besteht aus Kupfer, Zinn, Zink. Wolframbronze enthält 2 Proz. Wo, Siliciumbronze 1,2 Proz. Si u. leitet Elekt. sehr gut; Weiß- u. Babbittmetall sind Antimon u. Blei enthaltende

Bronzen. Phosphorbronze ist sehr hart, weil durch Zusatz von P zur Schmelze vorhandenes Zinnoxid reduziert wird, wobei fast aller P als Cupriphosphat in die Schlacke geht.

Legierungen von Kupfer mit Aluminium, Silber, Eisen, Nickel, Mangan, Gold, s. bei diesen Metallen.

Gold-, Silber- u. Nickelmünzen erhalten, um sie härter zu machen, Zusatz von Cu; Reichskupfermünzen enthalten 4 Proz. Zinn u. 1 Proz. Zink.

b. Verbindungen des einwertigen Kupfers.

Cuproxyd, Cu_2O , Vork. (S. 270), fällt durch Erhitzen vieler reduzierender Stoffe mit Cuprisalzlös. u. Alkalilauge, bzw. mit alkalischer Kupferlös., als rotes, kristallin. Pulver, lösl. in HCl zu CuCl , in Sauerstoffsäuren zu Cuprisalzen (s. unten).

Cuprohydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})$, erhält man gemengt mit Cu_2O beim schwachen Erwärmen von Reduktionsmitteln mit Cuprisalzlös. u. Alkalilauge, bzw. mit alkalischer Kupferlös., oder von Cuprochlorid mit Alkalilauge als gelbes Pulver, das bald in rotes Cuproxyd übergeht.

Cuprosulfid, Cu_2S , Vork. S. 270, bildet sich beim Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf, sowie beim Glühen von Cuprisulfid (s. unten) unter Luftabschluß ($2\text{CuS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$) oder in H in kristallin. blauschwarzen Massen.

Cuprosalze sind nur von O-freien Säuren bekannt, da sich Cu_2O in O-haltigen Säuren zu Cuprisalzen löst: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$. Sie sind farblos u. geben leicht durch O-Aufnahme blaue bas. Cuprisalze.

Cuprohale sind in W. unlösl.; Cuprochlorid, (Vork. S. 270), löst sich in NH_3 oder HCl; bei Lös. absorbieren CO (S. 229) unter Bild. der unbeständigen Verb. $2\text{CuCl} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ u. nehmen O auf unter Bild. von bas. Cuprichlorid, $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ (Anwend. in der Gasanalyse S. 51).

c. Verbindungen des zweiwertigen Kupfers.

Cuprioxyd, CuO (Vork. S. 270), entsteht beim Glühen von Cu an der Luft u. wird durch Glühen von Cuprinitrat, Cupricarbonat oder Fällen kochender Cuprisalzlös. mit Alkalilauge oder Alkalicarbonatlös. erhalten.

Schwarzes, amorphes Pulver, das beim Erhitzen mit Kohle, H oder org. Stoffen an diese seinen O abgibt (Anw. zur Analyse org. Verb., s. diese).

Cuprihydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Vork. S. 270, fällt aus Cuprisalzlös. durch Alkalilauge (s. S. 272,3) als blaue amorphe Masse, beim Erhitzen, selbst unter W., sich schwärzend, indem es in Cuprioxyd u. W. zerfällt (S. 269).

Die Malerfarben Bremer-, Kalk-, Neuwieder-, künstliches Bergblau bestehen hauptsächlich aus vorsichtig getrocknetem $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Viele org. Stoffe hindern die Fällung der Cuprisalze durch Alkalilauge; eine Mischung von Cuprisulfat mit weinsäuren Salzen (s. diese) u. Alkalilauge dient als alkalische Kupferlösung, Fehlingsche Lösung, zum Nachweis versch. Zuckerarten, die daraus gelbes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bzw. rotes Cu_2O abscheiden.

Die mit Kalkmilch aus Cuprisulfat erhaltene Aufschlammung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dient als Bordelaiser Brühe zum Töten von Pilzen auf Weinstöcken usw.

Die Lös. von Cuprihydroxyd in Ammoniak ($\text{NH}_3\text{Cu}(\text{OH})$) ist das einzige Lösungsmittel für Zellstoff (Schweizers Reagens, s. Cellulose).

Cuprisulfid, CuS , findet sich als Kupferindig, u. fällt neben Cuprosulfid, Cu_2S , durch H_2S aus Cupro- u. aus Cuprisalzlös. als amorphes, braunschwarzes, in verd. Säuren unl. Pulver; glüht man es bei Luftabschluß, so zerfällt es in $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$; feucht oxydiert es sich beim Liegen an der Luft zu Cuprisulfat, CuSO_4 , u. ebenso beim vorsichtigen Rösten (s. unten u. S. 238).

Cuprisulfat, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, Kupfervitriol, Blauer Vitriol. *Darst.*
1. Durch sorgfältiges Rösten natürlicher Kupfersulfide, welche hierbei in Cuprisulfat, beigemengte Eisensulfide aber in Eisenoxyd übergehen; durch Auslaugen mit W. u. Abdampfen erhält man ein ziemlich eisenfreies Cuprisulfat (*Cuprum sulfuricum crudum), welches durch Umkrist. gereinigt wird (*Cuprum sulfuricum).

2. Als Nebenprodukt bei der Darst. von Werk- u. reinem Silber (S. 274).

3. Rein durch Lösen von Kupfer in heißer H_2SO_4 u. Abdampfen (S. 173,1).

Eigensch. Blaue, trikline Krist., lösl. in 2,5 T. W.; bei 100° verlieren sie 4 Mol. Kristallw., bei 200° die fünfte Mol. u. bilden dann ein weißes Pulver, das schon durch geringe Mengen W. sich wieder bläut (Nachweis des W. in Alkoholen); bei starkem Erhitzen zerfällt es: $\text{CuSO}_4 = \text{CuO} + \text{SO}_2 + \text{O}$.

Es bildet mit Alkalisulfaten Doppelsalze wie Magnesiumsulfat (S. 267).

Ein basisches Cuprisulfat ist die Malerfarbe Casselmanss Grün.

Kupferalaun, *Cuprum aluminatum, Lap: divinus, besteht aus zusammengeschmolzenem Cuprisulfat, Alaun, Kampfer, Kaliumnitrat.

Cupriammoniumsals. Setzt man zu Cuprisalzlös. NH_3 , so fällt blaues, bas. Cuprisalz, z. B. $\text{HO}^-\text{Cu}^+\text{SO}_4^-\text{Cu}^+\text{OH}$ oder $\text{HO}^-\text{Cu}^+\text{Cl}$, das sich in überschüssigem NH_3 zu einer tiefblauen Flüss. löst, aus welcher Wg. lasurblaue Krist. der Formel $\text{CuSO}_4 + x\text{NH}_3$, $\text{CuCl}_2 + x\text{NH}_3$ usw. fällt; so erhaltenes Cuprum sulfuratum ammoniatum der Apotheken, $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, verliert bei 150° W. u. NH_3 u. es entsteht grünes Cupriammoniumsulfat, $(\text{NH}_3)_2\text{CuSO}_4 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$; s. komplexe Ammine S. 33.

Cuprihalide, $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CuBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$, bilden leichtl., blaue Krist.; sie geben mit Alkalihaliden Doppelsalze, z. B. $\text{CuCl}_2 + 2\text{KCl}$. Cuprijodid, CuJ_2 , zerfällt sofort in $\text{CuJ} + \text{J}$, weshalb KJ aus Cuprisalzlös. CuJ fällt.

Cupriarsenit, CuHAsO_3 , Scheeles Grün, wird aus Cuprisalzlös. durch Kaliumarsenit gefällt; es dient als Malerfarbe (s. Schweinfurter Grün).

Cupricarbonat, CuCO_3 , ist nicht bekannt; versetzt man Cuprisalzlös. mit Alkalicarbonat (S. 267), so fällt, infolge von Hydrolyse des zuerst entstandenen CuCO_3 , je nach Temp. u. Konz. der Flüss. versch. zusammengesetztes, basisches Cupricarbonat, $m\text{CuCO}_3 + n\text{Cu}(\text{OH})_2$.

$\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ bildet die Malerfarbe Braunschweiger Grün, findet sich als das grüne Mineral Malachit u. entsteht als edler Grünspan auf Kupfer oder Bronze. $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ findet sich als das Mineral Kupferlasur, das gepulvert die Malerfarbe Bergblau oder Azurit bildet.

d. Erkennung der Kupferverbindungen.

1. Sie färben Flammen grün oder blau; das Spektrum derselben enthält viele Linien, von denen die blauen u. grünen charakt. sind.
2. Aus den Lös. fällt Schwefelwasserstoff braunschwarzes Cupriulfid, CuS , gemengt mit Cuprosulfid, Cu_2S , unlösl. in verd. Säuren.
3. Ammoniak fällt grünblaue, bas. Cuprisalze, im Überschusse des NH_3 tiefblau zu komplexen Verb. lösl. (s. oben). Auch alle anderen Kupferverb., außer den Sulfiden, sind in NH_3 mit blauer Farbe zu komplexen Verb. lösl., bei Cuproverb. tritt die Blaufärbung erst beim Stehen auf.
4. Cuproverb. geben auch die vorerwähnten Reaktionen, sind aber durch ihre unlösl. Cuprohalide (S. 269) charakterisiert.
5. Zink, Eisen usw. scheiden aus den Lös. der Kupfersalze auf sich Kupfer als roten Überzug ab.

2. Silber oder Argentum.

Atomgewicht 107,9 = Ag. Schon im Altertum bekannt.

Vork. Gediegen oft in großen, kristallin. Stücken; gebunden namentlich als Silbersulfid, Ag_2S , den Silberglanz (Argentit) bildend.

Ferner als Silberkupferglanz, $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{S}$, Sprödglasserz, $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_3\text{SbS}_2$, Rotgüldigerz, Ag_3SbS_2 in den Fahlerzen (S. 221). Bleiglanz u. Schwefelkupfererze enthalten meistens kleine Mengen Silbersulfide.

Darst. von Werksilber. 1. Das Röstverfahren. Vorsichtig geröstet bildet Silberglanz Silbersulfat; dieses wird in W. gelöst u. aus der Lös. das Silber durch Eisen oder Kupfer ausgefällt: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + 2\text{Ag}$.

Alle anderen Silbererze erfordern zur Trennung von beigemengten

Metallverb. umständliche Abscheidungsmethoden; das schließlich erhaltene Werksilber enthält noch mehrere Proz. fremder Metalle

2. Die Bleiarbeit dient zur Gewinnung des stets im Bleiglanz enthaltenen Silbers, wobei zuerst silberhaltiges Werkblei dargestellt wird (s. Blei); bleifreien, silberarmen Erzen, sowie dem silber- u. goldhaltigen Schlamm der Kupferelektrolyse (S. 271,₁) entzieht man durch Schmelzen mit Blei das Silber u. verarbeitet die erhaltene Legierung.

Werkblei mit über $\frac{1}{2}$ Proz. Silber wird direkt der Treibarbeit (Kupellation) unterworfen, d. h. man schmilzt es u. leitet Luft darauf; Blei bildet Bleioxyd, welches schmilzt u. abläuft; zuletzt ist das unoxydiert bleibende Ag noch mit einer dünnen Schicht von Bleioxyd überzogen, welche dann zerreißt, so daß das Ag sichtbar wird (Silberblick), das man zugedeckt (wegen des Spratzens, S. 275) erkalten läßt.

Werkblei mit unter $\frac{1}{2}$ Proz. Ag wird durch Pattinsonieren, meist aber durch Parkesieren auf höheren Ag-Gehalt gebracht.

Pattinsonieren beruht darauf, daß eine Legierung von Silber u. Blei schwerer erstarrt als Blei; läßt man daher langsam erkalten, so scheidet sich zuerst fast silberfreies Blei kristallin. ab, welches man ausschöpft; schließlich hinterbleibt eine Legierung mit etwa 2,6 Proz. Silber (s. eutekt. Lös. S. 73), die zu dessen Gewinnung dem Treibprozeß unterworfen wird.

Parkesieren beruht darauf, daß auf Zusatz von Zink zu geschmolzenem Blei sich beide Metalle fast nicht mischen, aber das Silber sich im Zink löst u. als schwer schmelzbare Zinksilberlegierung beim Erkalten an der Oberfläche als Zinkschaum abscheidet; durch Dest. wird aus diesem das Zink entfernt.

3. Das Amalgamationsverfahren wird in Amerika wegen Mangel an Brennmaterialien angewendet u) hat folgenden Verlauf:

Die feingemahlten Erze werden mit Kochsalz, Cuprisulfat u. W. innig verrieben, wobei alle Silberverb. Silberchlorid, AgCl, bilden.

Die Verreibung wird dann mit W., Eisenspänen u. Quecksilber geschüttelt, wobei das Eisen das Silberchlorid in Silber überführt: $2\text{AgCl} + \text{Fe} = 2\text{Ag} + \text{FeCl}_2$; das Quecksilber löst das Silber auf u. setzt sich in der Ruhe als Silberamalgam ab, aus dem das Quecksilber abdestilliert wird.

4. Das Extraktionsverfahren. Die gepulverten Erze werden mit Cyankaliumlös. behandelt, welche Ag, AgCl u. Ag_2S löst: $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{KCN} = 2\text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{K}_2\text{S}$, u. aus der Lös. das Ag durch Zink oder Elektrolyse gefällt.

Silberhaltige Kupfererze u. Kupfersteine (S. 270,₂) werden geröstet, wobei sich Ferrisulfat, dann Cuprisulfat u. zuletzt bei höherer Temp. (bei welcher sich Ferrisulfat u. das meiste Cuprisulfat zu Oxyden zersetzen) Silbersulfat bildet; hierauf wird mit heißem W. ausgezogen, welches das unzersetzte Silbersulfat, Ag_2SO_4 , löst, u. aus dieser Lös. das Ag durch Kupfer gefällt.

Oder man röstet die Silbererze mit Kochsalz, löst das entstandene Silberchlorid in Natriumthiosulfatlös. u. fällt aus der Lös. durch Alkalisulfide Silbersulfid aus, das wie Silberglanz (Darst. 1) verarbeitet wird.

Darst. reinen Silbers. 1. Durch Feinbrennen des Werksilbers, d. h. man schmilzt dieses mit etwas Blei u. treibt es nochmals ab, oder man löst Werksilber in Salpetersäure, fällt aus der Lös. das Silber als AgCl, welches durch Schmelzen mit Alkalicarbonat reduziert wird: $2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{O} + 2\text{Ag}$; ebenso behandelt man Silbertressen, Silbermünzen usw., wobei Gold u. Platin als Schlamm in der HNO_3 ungelöst bleibt.

2. Durch Lösen des Werksilbers in H_2SO_4 u. Fällen der Lös. mit Kupfer oder Eisen: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + 2\text{Ag}$.

3. Durch Elektrolyse des Werksilbers analog dem Elektrolytkupfer (S. 271,₂ u. S. 238).

Eigensch. Weißes, glänzendes, ziemlich weiches Metall, regulär kristallin., vom spez. Gew. 10,5, bei 961° schm., bei 1960° als hellblauer Dampf flüchtig; es ist sehr dehnbar u. der beste Leiter für Wärme u. Elekt.; dünn ausgeschlagen heißt es Blattsilber (*Argentum foliatum). Es oxydiert sich geschmolzen nicht, absorbiert aber dann sein 20faches Volum O u. gibt denselben beim Erkalten wieder ab (Spratzen des Silbers); Ozon verwandelt es oberflächlich in schwarzes Silberperoxyd, Ag_2O_2 .

Konz. heiße H_2SO_4 löst es zu Silbersulfat, Ag_2SO_4 , selbst kalte, verd. HNO_3 zu Silbernitrat, AgNO_3 (Argentum nitricum, Höllenstein (Prozesse s. Quecksilber S. 277)); heiße HCl u. verd. H_2SO_4 , sowie schmelzende Alkalihydroxyde greifen es nicht an (Anwend. von Silbertiegeln zu solchen Schmelzoperationen).

Mit S verbindet es sich leicht, weshalb Silbersachen an der Luft durch deren H_2S -Gehalt sich schwärzen durch Überziehen mit Silbersulfid, Ag_2S (künstl. dargestellt Tulasilber oder oxydiertes Silber genannt).

Feinverteiltes Ag löst sich in Kaliumcyanid u. Kaliumsulfocyanid (Entfernung von Silberflecken auf Haut, Wäsche usw.).

Halogene verbinden sich damit direkt zu Halogensilber, z. B. zu Silberchlorid, AgCl u. Silberbromid, AgBr , die auch aus Silbersalzlös. durch Alkalihalide u. Halidsäuren fallen (s. S. 276,3), sich am Lichte schwärzen u. daher zur Darst. fotogr. Platten, Films u. Papiere dienen (S. 134).

Reduktionsmittel scheiden aus Lös. der Silberverb. in NH_3 (s. S. 276,2) leicht Silbermetall ab, u. zwar meistens als graues, feines u. daher chem. sehr wirksames Pulver, molekulares Silber genannt, oder als Silberspiegel, d. h. als an den Wänden der Glasgefäße haftender zusammenhängender Belag (Darst. von Spiegeln u. Nachweis von Aldehyden).

Manche Reduktionsmittel fallen kolloides Silber, das mit etwas Leim als Schutzkolloid (S. 88) als Argentum colloidal, Argentocoll, Collargol, mit Lysalbin- oder Protalbinsäure als Lysargol, Collargolum, med. Anwend. findet u. ebenso durch elekt. Zerstäubung erhaltenes kolloides Silber als Fulmargin, Dispargen, Electrargol (s. ferner med. Eiweißpräparate).

Auch gelbe, rote, blaue Modif., bzw. Lös. des kolloiden Silbers, die leicht wieder in gew. Silber übergehen, sind bekannt.

a. Legierungen des Silbers.

Ag ist zum Verarbeiten zu weich, aber ein kleiner Zusatz von Kupfer erhöht dessen Härte, ohne die weiße Farbe zu ändern.

Den Gehalt der Legierungen an Ag (den Feingehalt) gab man früher in Loten an (1 Mark Silber = 16 Lot); Silbergeräte sind meist zwölflötig, enthalten also $\frac{12}{16}$ Silber; jetzt bezeichnet man den Feingehalt durch Tausendstel, Reichssilbermünzen haben einen Feingehalt von 900/1000.

Silberlegier. mit über 15 Proz. Cu sind gelblich; um solche Gegenstände silberglänzend zu machen, werden sie gegläht, wodurch an der Oberfläche CuO entsteht, das durch verd. H_2SO_4 entfernt wird (S. 241).

Andere Metalle versilbert man durch Aufhängen an der in Kaliumsilbercyanidlös. $\text{KAg}(\text{CN})_2$ tauchenden Kathode eines elekt. Stromes.

Zuweilen versilbert man noch durch Bürsten der Oberfläche der Metalle mit Silberamalgam u. nachfolgendes Erhitzen, wodurch das Quecksilber verdampft (Feuerversilberung). Versilbern von Glas s. oben.

b. Verbindungen des Silbers.

Silberoxyd, Ag_2O , fällt aus Silbersalzlös. mit Alkallilauge, da zuerst entstehendes Silberhydroxyd, $\text{Ag}(\text{OH})$, sofort in $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ zerfällt.

Es ist ein braunschwarzes, amorphes, oxydierendes Pulver; feucht, verhält es sich wie AgOH , d. h. als starke Base, erhitzt zerfällt es in $\text{Ag}_2 + \text{O}$.

NH_3 fällt aus Silbersalzlös. ebenfalls Ag_2O , das sich aber im Überschusse zu komplexem Ammoniumsilberhydroxyd, $(\text{NH}_3\text{Ag})\text{OH}$ löst.

Silberperoxyd, Ag_2O_2 , s. S. 270, Silbersuboxyd, Ag_2O , s. S. 269.

Übergießt man Ag_2O mit zur Lös. ungenügenden Mengen von NH_3 -Lös., so entsteht explodierendes, schwarzes Silbernitrid, Ag_3N (S. 233).

Silberchlorid, AgCl , findet sich als Hornsilber u. fällt aus Silbersalzlös. mit HCl oder Chloridlös. als amorpher, weißer, käsiger Niederschlag, $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$. Am Lichte wird es violett u. dann schwarz (Anw. für fotogr. Kopierpapiere, S. 187); es ist unl. in Säuren, leichtl. in NH_3 ferner in Kaliumcyanid oder Natriumthiosulfat (Fixiermittel in der Photographie, S. 134), in konz. Lös. von Alkalichloriden oder Ammoniumchlorid, wobei Doppelsalze, bzw. komplexe Verb. entstehen.

Durch nasz. H (Zink u. HCl) wird es zu molekularem Silber (S. 275) reduziert, durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten zu blankem Silber (S. 274).

Silberbromid, AgBr , fällt aus Silbersalzlös. durch HBr oder Bromidlös. gelbweiß, amorph schwerl. in NH_3 (Anw. zu fotogr. Platten S. 187).

Silberjodid, AgJ , fällt aus Silbersalzlös. durch HJ oder Jodidlös. als gelbliches, amorphes Pulver, unl. in NH_3 , wenig lichtempfindlich

Silbernitrat, AgNO_3 , wird durch Lösen von Silber in HNO_3 u. Abdampfen in Krist. erhalten (**Argentum nitricum crystallisatum*):

Es ist leichtl. in W . u. Wg , wirkt ätzend, schwärzt sich mit org. Stoffen, z. B. Haut, Leinwand, namentlich am Lichte, durch Reduktion zu Silber (Anw. als Zeichentinte für Weißzeug); bei 200° schmilzt es, weiter erhitzt entsteht Silbernitrit, AgNO_2 , u. schließlich $\text{Ag} + \text{N} + \text{O}_2$.

In Stängelchen gegossen heißt es Höllenstein, *Lapis infernalis*, **Argentum nitricum fusum*; verschmolzen mit KNO_3 heißt es **Argentum nitricum cum Kalio nitrico*, *Argentum nitricum mitigatum*.

c. Erkennung der Silberverbindungen.

1. Auf Kohle mit Soda andauernd geschmolzen, liefern sie dehnbare Körnchen von Silber, ohne Beschlag (S. 274₁).

2. Mit Ausnahme des Jodids u. Sulfids sind alle Silberverb. in überschüssigem NH_3 leichtl. zu komplexen Silberamminsalzen (S. 33).

3. HCl oder Chloride fällen weißes Silberchlorid, AgCl , lösl. in NH_3 (s. 2), unl. in Säuren, am Lichte sich schwärzend (S. 187).

4. H_2S fällt amorphes, schwarzes Silbersulfid, Ag_2S (S. 269), unl. in verd. Säuren u. in NH_3 .

5. Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber fällen aus Silbersalzlös. feingeteiltes, schwarzes Silber, unl. in HCl (Prozeß s. 273₃).

3. Quecksilber oder Hydrargyrum oder Mercurius.

Atomgewicht 200,6 = Hg. Schon im Altertum bekannt.

Vork. Gediegen in geringer Menge in Tropfen im Gestein verteilt; meist als Zinnober, HgS , in dunkelroten krist. Massen oder Krist., ferner als Quecksilberhornerz, HgCl , u. in manchen Fahlerzen (S. 222).

Darst. 1. Durch Rösten des Zinnobers bei Luftzutritt: $\text{HgS} + 2\text{O} = \text{Hg} + \text{SO}_2$, oder Erhitzen desselben mit Eisen oder Kalk: $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Hg}$; $4\text{HgS} + 4\text{CaO} = 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4 + 4\text{Hg}$; die Dämpfe des Quecksilbers verdichten sich in Vorlagen, worauf man dasselbe durch feines Leder

preßt u. nochmals destilliert; hierbei scheiden sich schmierige Massen ab, aus Ruß, K.W. usw. bestehend, Stuppfett genannt.

2. Rein durch Stehen von käuflichem Hg mit Ferrichloridlös. oder verd. Salpetersäure, welche nur beigemengte Metalle lösen.

Eigensch. Quecksilber, *Hydrargyrum (hydor flüssig, argyros Silber), Mercurius vivus, das einzige bei gew. Temp. flüssige u. etwas flüchtige Metall ist silberweiß, vom spez. Gew. 13,5, krist. bei -39° , siedet bei 357° u. bildet giftige Dämpfe. Rein fließt es als glänzender, runder Tropfen, unrein als matter, länglicher Tropfen (Schweifbildung).

Läßt man den elekt. Lichtbogen in mit Hg-Dampf gefüllten Glasröhren brennen, so entsteht ein intensives, an violetten u. ultravioletten Strahlen reiches Licht (Quecksilberbogenlampen); bestehen die Röhren aus Quarzglas (Uviolglas), so lassen sie auch die ultravioletten Strahlen hindurch (Uviollampen, die chem. u. med. Anw. finden).

Kalte oder schwach erwärmte HNO_3 löst Hg zu Mercuronitrat: $3\text{Hg} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{HgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$; heiße, überschüssige HNO_3 löst Hg zu Mercurinitrat: $3\text{Hg} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$; konz. kalte H_2SO_4 löst es nicht, heiße H_2SO_4 löst es zu Mercurosulfat: $2\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$, oder zu Mercurisulfat: $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$; von HCl wird es nicht angegriffen.

Die in W. leichtl. Nitrate u. Sulfate scheiden mit mehr W. entspr. bas. Salze ab' z. B. $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Hg}_2\text{O}$ u. $\text{HgSO}_4 + \text{HgO}$.

Mit O verbindet sich Hg beim Erhitzen bis nahe an seinen Siedepunkt (z. B. an der Luft) zu rotem, krist. Mercurioxyd, HgO (Hydrarg. oxydatum), das weiter erhitzt wieder zerfällt: $\text{HgO} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{O}$.

Mit S feucht verrieben, bildet es schwarzes, mikrokristallin. Mercurisulfid, HgS (s. S. 281₃), das durch Sublimation in rotes, grobkristallin. Mercurisulfid, HgS (Zinnober), übergeht; beide sind unl. in Säuren.

Mit Chlor erhitzt, oder durch Lösen in Königsw. (S. 269) u. Abdampfen, entsteht in W. lösl., giftiges, weißes krist. Mercurichlorid, HgCl_2 (Sublimat), das mit Hg erhitzt als in W. unl., weißes, krist., wenig giftiges Mercurochlorid, HgCl (Kalomel), sublimiert; letzteres fällt auch aus Mercurosalzlös. durch HCl oder Chloride.

Mit den entspr. Mengen Jod verrieben bildet es krist., scharlachrotes, giftiges Mercurijodid, HgJ_2 , bzw. amorphes, wenig giftiges grüngelbes Mercurojodid, HgJ ; beide sind unl. in W. u. entstehen auch durch Fällen von Mercuri-, bzw. Mercurosalzlös. mit KJ.

In sehr kleine Kügelchen verteiltes Hg entsteht durch langes Schütteln von Hg mit Luft oder W. oder durch Verreiben mit Zucker, Fetten usw., wobei die Hg-Kügelchen durch die dazwischen lagernden Schichten von Luft, W., Fett usw. am Zusammenlaufen gehindert werden; die Verreibung mit Fett heißt graue Quecksilbersalbe *Unguentum Hydrargyri cinereum.

Graues feinpulveriges Hg fällt aus allen Hg-Salzlös. durch überschüssiges Stannochlorid (s. Erkenn. der Zinnverb.).

Kolloides Hg (Hyrgol) fällt als schwarzes in W. lösl. Pulver aus verd. Mercuronitratlös. (HgNO_3) durch Stannonitratlös. (S. 281₅); es dient mit Fett verrieben als Mercurkolloidsalbe.

Einwertig bildet Hg die Mercuroverb., zweiwertig die Mercurverb.; seine lösl. Verb. sind meistens sehr giftig, beim Erhitzen sind die Hg-Verb. flüchtig, zum Teil unter Zersetzung. Mit NH_3 bilden die Quecksilbersalze komplexe Salze, von denen Mercuriammoniumchlorid, $(\text{NH}_2\text{Hg})\text{Cl}$, das als weißer Praecipitat med. Anw. findet.

a. Legierungen des Quecksilbers.

Sie heißen Amalgame (S. 240) u. werden durch Vereinigung der Metalle erhalten, denn alle Metalle (außer Eisen) lösen sich schon in der Kälte in Hg, die Alkalimetalle unter Feuererscheinung; ferner erhält man viele Amalgame, wenn man Hg zu Metallsalzlös. setzt oder das betr. Metall in Quecksilbernitratlös. legt. Hg-reiche Amalgame sind flüssig, Hg-arme fest u. oft kristallin.; manche halten selbst auf 450° erhitzt noch Hg zurück.

Zinnamalgame dient zum Belegen der Spiegel, Zinn-Zinkamalgame für Reibkissen der Elektrisiermaschinen, Silber-, Cadmium-, Kupferamalgame als Zahnplombe. Amalgame des Aluminiums oder Magnesiums entwickeln mit W. einen H-Strom unter Bild. unl. Oxyde, weshalb sie als wichtige neutrale Reduktionsmittel dienen, Amalgame der Alkalien entwickeln nur langsam H unter Bild. von Alkalilaugen (S. 243, 2), Ammoniumamalgame s. S. 253.

b. Verbindungen des einwertigen Quecksilbers.

Die Dampfdichte einiger Mercuroverb. u. die Eigensch. der meisten Mercuroverb. leicht ein Atom Hg abzuspalten, führen zur Annahme, daß in der Mol. von Mercuroverb. zwei Hg-Atome vorkommen u. wie in den Mercuroverb. zweiwertig auftreten, so daß z. B. zu schreiben wäre $\text{Cl}^-\text{Hg}^+\text{Hg}^-\text{Cl}$ statt Hg^-Cl .

Mercurooxyd, Hg_2O , Quecksilberoxydul, fällt als amorphes, braunschwarzes Pulver aus Mercurosatzlös. mit Alkalilauge oder Kalkw., da Mercurohydroxyd, HgOH , sofort $\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ bildet; es zerfällt bei 100° oder im Lichte in $\text{HgO} + \text{Hg}$, Säuren lösen es zu entspr. Mercurosätzen.

Mercurosulfid, Hg_2S , ist unbekannt, da es durch H_2S aus Mercurosatzlös. gefällt sich sofort spaltet: $2\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HNO}_3 + \text{Hg} + \text{HgS}$.

Mercurochlorid, HgCl , Quecksilberchlorür, Kalomel (Vork. S. 276). Darst. 1. Aus Mercuronitratlös. mit HCl oder mit der Lös. eines Chlorids fällt es als rein weißes, amorphes Pulver (*Hydrargyrum chloratum mite praecipitatione seu via humida paratum*).

2. Beim Erhitzen von Mercurichlorid mit Quecksilber: $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = 2\text{HgCl}$, oder von Mercurisulfat mit Kochsalz u. Quecksilber: $\text{HgSO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{Hg} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HgCl}$, sublimiert es als strahlig kristallin., gelblichweiße Masse, zerrieben ein gelbweißes Pulver gebend (**Hydrargyrum chloratum, Hydr. chloratum mite sublimatione paratum*).

3. Kühlt man die bei Darst. 2 entweichenden Mercurochloriddämpfe durch Leiten in Wasserdampf schnell ab, so erhält man HgCl als feines, rein weißes, mikrokrist. Pulver (**Hydrargyrum chloratum vapore paratum*).

4. Aus erwärmter Mercurichloridlös. fällt es durch SO_2 als weißes, kristallin. Pulver: $2\text{HgCl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HgCl} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Eigensch. Es ist unl. in W., Wg., Ä., verd. Säuren, lösl. in konz. Säuren zu den entspr. Mercurisätzen, in HCl oder Alkalichloridlös. beim Kochen unter Abscheidung von Hg zu Mercurichlorid; letzteren Zerfall erleidet es auch teilweise am Tageslicht; erhitzt verdampft es ohne zu schmelzen.

Mit Alkalilauge übergossen wird es in braunschwarzes Mercurooxyd verwandelt, mit NH_3 übergossen wird es schwarz (kalos schön, melas schwarz), indem ein Gemenge von Hg u. Mercuriammoniumchlorid (S. 280) entsteht. Kolloides Mercurochlorid findet als Kalomel med. Anw.

Mercurojodid, HgJ , Quecksilberjodür, *Hydrargyrum jodatum flavum*. Darst. 1. Durch Verreiben der entspr. Mengen Hg + J.

2. Durch Fällen verd., überschüssiger Mercuronitratlös. mit Jodkalium.

Eigensch. Amorphes, grüngelbes, in W. u. Wg. unl. Pulver, am Lichte allmählich, beim Erhitzen rasch zerfallend in $\text{HgJ}_2 + \text{Hg}$, u. ebenso mit etwas überschüssiger, wäss. Kaliumjodidlösung (s. HgJ_2).

Mercurosulfat, Hg_2SO_4 , Darst. S. 277 fällt auch aus konz. Mercuronitrat-lös. durch H_2SO_4 in schwerl. Krist., beim Erhitzen zerfallend in $\text{Hg}_2 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$, mit W. grüngelbes, unlösl., bas. Mercurosulfat, $\text{Hg}_2\text{O} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, bildend.

Mercuronitrat, $\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, Hydrargyrum nitricum oxydulatum, Darst. S. 245, bildet in W. lösl. Krist., mit mehr W. zerfallend in saures Salz u. sich abscheidendes, hellgelbes, bas. Salz, $\text{HgOH} + \text{HgNO}_3$.

Aus der wässrigen Lös. fällt NH_3 ein Gemenge von Hg mit Mercuriammoniumnitrat als amorphes schwarzes Pulver (schwarzer Präzipitat, Hydr. oxydulatum nigrum oder Mercurius solubilis Hahnemanni).

c. Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers.

Mercurioxyd, HgO , Quecksilberoxyd. Bild. aus Hg an der Luft S. 277.

Darst. 1. Erhitzt man Mercurinitrat mit Quecksilber, bis keine roten Dämpfe von NO_2 mehr entweichen: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{Hg} = 4\text{HgO} + 2\text{NO}$, so hinterbleibt HgO als rotes, kristallin. Pulver (*Hydr. oxydatum, Hydr. praecipitatum rubrum, Roter Präzipitat).

2. Alkalilauge oder Kalkw. fällt aus Mercurisalzlös. HgO als gelbes, amorphes Pulver (Hydr. oxydatum flavum, *Hydr. oxyd. pulti-forme seu via humida paratum), da entstehendes $\text{Hg}(\text{OH})_2$, sofort zerfällt.

Eigensch. Es ist unlösl. in W., leichtlösl. in Säuren; erhitzt wird es zinnberrot, dann dunkel u. beim Erkalten wieder rot; bei Rotglut zerfällt es in $\text{Hg} + \text{O}$, mit NH_3 -Lös. übergossen bildet es weißes Quecksilberoxyd-ammoniak, $2\text{HgO} + \text{NH}_3$, das erhitzt explodiert.

Mercurisulfid, HgS . *Vork.* Als Zinnober in roten Krist., als Metazinnabazit in schwarzen Kristallen.

Darst. 1. Schwarzes, mikrokristallin. Mercurisulfid, Hydr. sulfuratum nigrum, fällt durch H_2S aus Mercurisalzlös., u. entsteht auch durch andauerndes Verreiben der entspr. Mengen Hg u. angefeuchtetem S; es ist leichtl. in Alkalisulfiden im Gegensatz zur grobkristallin. roten Modif., u. wie diese unl. in Ammoniumsulfiden.

2. Rotes, kristallin. Mercurisulfid, *Hydr. sulfuratum rubrum, wird durch Sublimation von schwarzem HgS bei Luftabschluß in dunkelroten Massen erhalten, die zerrieben scharlachrot werden (Vermillion, Chinesisch-rot, künstlicher Zinnober); es entsteht auch bei längerem Erwärmen von rot, schwarzem HgS mit zur Lös. ungenügenden Mengen von Alkalisulfidlös.

Eigensch. Beide Modif. sind ungiftig, unl. in W., Wg., HNO_3 , H_2SO_4 , leichtl. in Königsw. zu Mercurichlorid; heiße konz. HCl verwandelt sie in die weiße Verb. $\text{HgCl}_2 + 2\text{HgS}$, an der Luft erhitzt zerfallen sie in $\text{Hg} + \text{SO}_2$ (S. 276, 1).

Mercurichlorid, HgCl_2 , Quecksilberchlorid, Sublimat, *Hydrargyrum bichloratum, Hydrarg. bichlor. corrosivum.

Darst. 1. Durch Lösen von Hg in Königsw. u. Abdampfen (S. 277).

2. Durch Erhitzen einer trocknen Verreibung von Natriumchlorid mit Mercurisulfat, wobei HgCl_2 sublimiert: $2\text{NaCl} + \text{HgSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HgCl}_2$.

Eigensch. Sublimiert bildet es körnig kristallin. weiße Massen, zerrieben ein weißes Pulver gebend (s. Mercurchlorid), lösl. in 16 T. W. oder in 3 T. Wg. mit saurer Reaktion (S. 84) u. beim Abdampfen aus diesen Lös.

in rhomb. Prismen krist.; mit siedender H_2SO_4 verdampft es unzersetzt. Reduzierende Stoffe (S. 174, 2 u. S. 281, 4) führen es in unl. Mercurchlorid, oder Hg über; mit Alkalichloriden bildet es neutrale, in W. leichtl. Doppelsalze, z. B. $\text{HgCl}_2 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, bzw. komplexe Salze (S. 33).

Es verhindert die Fäulnis org. Stoffe, da es mit deren Eiweiß unl. Verb. bildet (Anw. von Eiweißlös. als Gegengift).

*Pastilli Hydrargyri bichlorati, Angererpastillen, enthalten gleiche Teile Mercurichlorid u. Kochsalz u. werden rot gefärbt.

Kochsalz bewirkt leichtere Löslichkeit mit neutraler Reaktion u. daher mildere Wirkung (s. oben) u. gestattet die Anw. von gew. W. zum Lösen,

dessen Carbonate sonst Mercurioxychlorid fällen; dabei wird aber die Jonisation von HgCl_2 u. dementspr. seine antisept. Wirkung vermindert (S. 83).

Mercuriammoniumchlorid, $(\text{NH}_2\text{Hg})\text{Cl}$, *Hydr. praecipitatum album (Hydr. amidato-bichloratum, Weißer Präzipitat) fällt aus Mercurichloridlös. durch überschüssige Ammoniaklös.: $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_2\text{Hg})\text{Cl}$, als amorphes Pulver, unl. in W. u. Wg., leichtl. in Säuren.

Erhitzt verdampft es unter Zersetzung ohne zu schmelzen u. heißt daher unschmelzbarer weißer Quecksilberpräzipitat, zum Unterschiede vom schmelzbaren Mercuridiammoniumchlorid, $\text{ClH}_2\text{N}^-\text{Hg}^+\text{NH}_2\text{Cl}$.

Mercurijodid, HgJ_2 , Quecksilberjodid, *Hydrargyrum bijodatatum, Hydr. bijodatatum rubrum. Darst. 1. Analog dem Mercuriojodid durch Verreiben entspr. Mengen Quecksilber u. Jod.

2. Gew. durch Fällen von Mercurichloridlös. mit Kaliumjodidlös., wobei zuerst vorübergehend die gelbe Modif. entsteht.

Eigensch. Scharlachrotes Pulver aus quadratischen Oktaedern, unl. in W., lösl. in Wg., lösl. in Kaliumjodidlös. oder Mercurichloridlös.

Beim Sublimieren, bzw. beim Erhitzen auf 126° , geht es in eine gelbe, rhombische Modif. über, die sich rasch, namentlich am Lichte oder durch Drücken, wieder in die rote quadratische Modif. verwandelt.

Auch eine farblose rhombische unbeständige Modif. ist bekannt.

Nesslers Reagens ist mit Alkallauge versetzte Lös. des Mercurijodids in Kaliumjodidlös. (bzw. d. kompl. Salzes K_2HgJ_4 , s. unten), welches zur Erkennung von NH_3 u. dessen Salzen dient, mit denen es braune Fällung

oder Trübung von Oxydimmercuriammoniumjodid gibt, O $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{NH}_2\text{J}$; dieses ist ein Salz von O $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{NH}_2\text{OH}$, der Millonschen Base, die beim Schüt-

teln von HgO mit NH_3 -Lös. als hellgelbes Pulver entsteht; ihr Chlorid entsteht durch längere Einw. von H_2O auf Mercuriammoniumchlorid

Konz. Kaliumjodid-Mercurijodidlös. dient wegen ihres hohen spezif. Gew. in der Gesteinsanalyse zur mechan. Trennung (S. 47).

Mercurisulfat, HgSO_4 (Darst. S. 277), bildet farblose Krist. mit wenig W. in weißes bas. Salz, $\text{HgSO}_4 + \text{HgO}$ zerfallend, mit mehr W. in unl. gelbes

Basisches Mercurisulfat, $\text{HgSO}_4 + 2\text{HgO}$ (Turpethum minerale).

Mercurinitrat, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, Hydrargyrum nitricum oxydatum, entsteht beim Lösen von Hg in heißer, überschüssiger HNO_3 (Prozeß S. 277) u. Abdampfen in Krist., welche je nach dem Grade des Abdampfens versch. Mengen Kristallw. enthalten, z. B. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Es ist ein Zwischenprodukt der Darst. der Knallsäure, fällt Harnstoff aus seinen Lös. u. dient als Millonsches Reagenz zur Erk. von Eiweiß; gegen NH_3 verhält es sich analog dem HgCl_2 (s. Mercuriammoniumchlorid), mit W. scheidet es, bei Abwesenheit von viel NHO_3 , gelbe.

Basische Mercurinitrate, z. B. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$, ab.

Komplexe Mercurisalze sind die schon erwähnten Verb. $(\text{NH}_2\text{Hg})\text{Cl}$ u. $\text{Cl}(\text{H}_2\text{N}^-\text{Hg}^+\text{NH}_2)\text{Cl}$ mit den Kationen $(\text{NH}_2\text{Hg})^+$ u. $(\text{H}_2\text{N}^-\text{Hg}^+\text{NH}_2)^+$.

Die beim Lös. von HgJ_2 in 2 KJ entstehende Verb. $\text{K}_2(\text{HgJ}_4)$ enthält das Anion $(\text{HgJ}_4)^-$, die beim Lös. von HgCl_2 in 2 NaCl entstehende Verb. $\text{Na}_2(\text{HgCl}_4)$ das Anion $(\text{HgCl}_4)^-$; die Millonsche Base u. deren Salze enthalten das Kation $(\text{O}^-\text{Hg}_2^+\text{NH}_2)^+$.

In manchen der komplexen Salze ist Hg durch die üblichen Reagenzien nachzuweisen (s. S. 32), da die Bild. des betr. komplexen Salzes nur bis zu einem Gleichgew. verläuft: $2\text{NaCl} + \text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2(\text{HgCl}_4)$.

d. Erkennung der Quecksilberverbindungen.

1. Mit Alkalicarbonat in einem Glasröhrchen erhitzt, scheiden sie in kälteren Teile des Röhrchens ein graues Sublimat von Quecksilber ab.

2. Aus allen Hg -Salzlös. schlägt Kupfer auf sich Hg als grauen Überzug ab, der gerieben glänzend wird, erhitzt verdampft.

3. Aus allen Hg-salzlös. fällt H_2S , schwarzes Mercurisulfid, HgS , durch seine Unlöslichkeit in heißer HNO_3 , nebst den Platinsulfiden, von allen anderen Metallsulfiden unterschieden. (Es fällt auch aus Mercurosalzlös., da das entstehende Mercurosulfid, Hg_2S , sofort in $Hg + HgS$ zerfällt).

4. Aus allen Hg-salzlös. fällt Stannochlorid weißes Mercurochlorid, $HgCl_2$, bzw. graues, feinverteiltes Hg (s. S. 278 u. S. 293).

5. Aus Mercurosalzlös. fällt Alkalilauge schwarzes Merkurooxyd, Hg_2O , Ammoniak schwarze Gemenge von Hg u. Mercuroammoniumsalzen, Kaliumjodid, fällt gelbgrünes Merkurojodid, HgJ , Salzsäure weißes Mercurochlorid, $HgCl$, das durch NH_3 schwarz wird (S. 278).

6. Aus Mercurisalzlös. fällt Alkalilauge gelbes amorphes Mercurioxyd, HgO (Hydrarg. oxydatum via humida paratum), Ammoniak weiße Mercuriammoniumverb., Kaliumjodid rotes Mercurijodid, HgJ_2 .

Elemente u. Verbindungen der Erdmetallgruppe.

Aluminium. Gallium. Indium. Thallium.

Diese Elemente treten in ihren Verb. dreiwertig auf u. letztere haben miteinander größte Ähnlichkeit; Gallium u. Indium treten außerdem zweiwertig, Thallium u. Indium auch einwertig auf.

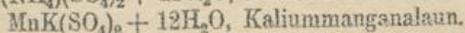
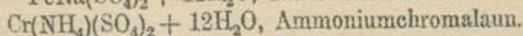
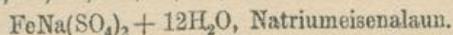
Sie werden von allen anorg. Säuren zu entspr. Salzen gelöst, verbrennen an der Luft erhitzt zu Oxyden u. verbinden sich bei hoher Temp. mit C zu Carbiden, mit N zu Nitriden, z. B. zu Al_4C_3 , AlN .

Sie unterscheiden sich von den Alkali- u. Erdalkalimetallen dadurch, daß sie auch durch NH_3 als Hydroxyde fällbar sind, kompakt W. erst bei hoher Temp. zersetzen, ferner daß Indium, Thallium, Gallium durch H_2S als Sulfide gefällt werden u. daß ihre Hydroxyde, außer Basencharakter auch die Eigensch. schwacher Säuren haben, weshalb sie sich auch in starken Basen zu entspr. Salzen lösen, z. B. $Al(OH)_3 + 3KOH = K_3(AlO_2) + 3HOH$.

Dreiwertig bilden sie, außer Thallium, mit Oxalsäure leichtl. Salze (Trennung von den seltenen Erdmetallen, S. 288), ferner mit H_2SO_4 leichtl. Sulfate; letztere verbinden sich mit den Sulfaten der Alkalimetallgruppe, des Silbers u. einwert. Thalliums zu analog konstituierten, isomorphen Doppelsalzen, welche alle mit 12 Mol. H_2O in regulären Oktaedern krist., in W. schwerer lösl. sind wie die einfachen Sulfate, u. Alaune heißen, z. B. $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$, Kaliumaluminiumalaun.

Nach dem in ihnen enthaltenen einwert. Metall heißen Alaune Kalium-, Ammonium-, Silber-, Thalliumalaun usw. Wie die Sulfate der Erdalkalimetalle geben auch die Sulfate des dreiwert. Eisens, Kobalts, Mangans, Vanadiums mit den Sulfaten der erwähnten einwert. Metalle Doppelsalze analoger Zusammensetzung u. Kristallform, weshalb sie gleichfalls „Alaune“ genannt werden.

Alaune heißen also alle isomorphen Doppelsalze der Formel $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, wobei $K = K, Na, Cs, Rb, Ag, Tl, NH_4$ u. $Al = Al, Fe, Mn, Cr, In, Ga, Tl, Co, V$ sein kann, z. B.



1. Aluminium.

Atomgewicht 27,1 = Al. Entdeckt von Wöhler 1827.

Vork. 1. Es ist das drittverbreitetste Element auf der Erde (S. 5), findet sich nur gebunden, aber nicht im Tierreich u. nur in wenigen Pflanzen.

2. In den meisten Doppelsilicaten, welche außer als Mineralien auch in Gemengen als Gesteine gebirgsbildend auftreten (Zentralalpen, Himalaja, Kordilleren usw.), ferner als Kryolith (Eisenstein), $\text{AlF}_3 + 3\text{NaF}$, in mächtigen Lagern in Grönland.

Aluminiumsilicat, $2\text{Al}(\text{HSiO}_4) + \text{H}_2\text{O}$, findet sich rein als weißer Ton (Kaolin, Porzellanerde) unrein, gefärbt (namentlich durch Eisenverb. rot bis braun) verbreitet als gewöhnl. Ton; die Tone geben mit W. weiche formbare Massen, die beim Glühen wasserfrei werden u. dann harte, in W. nicht mehr erweichende Massen (gebrannten Ton) bilden, die um so feuerfester sind, je reiner der Ton war; hierauf beruht die Erzeugung der Tonwaren vom Ziegelstein bis zum Porzellan, welche alle geglühte, mehr oder minder reine, wasserfreie Aluminiumsilicate sind u. oft glasiert, d. h. mit einer dünnen Schicht eines glasartigen Silicats überzogen werden.

Natürliche u. künstliche geglühte Calciumaluminiumsilicate bilden den Zement (hydraulischen Kalk).

3. Aluminiumoxyd, Al_2O_3 (Tonerde), findet sich in grauen, kristallin. Massen als Schmirgel, krist. farblos als Korund, gefärbt als die Edelsteine Rubin u. Saphir; Aluminiumhydroxyde, $\text{Al}(\text{OH})_3$ usw., u. Salze derselben mit Basen (die Aluminate, S. 381) bilden versch. Mineralien.

Darst. 1. Durch Erhitzen von Aluminiumchlorid oder von Kryolith mit Natrium: $\text{AlCl}_3 + 3\text{Na} = \text{Al} + 3\text{NaCl}$.

2. Im großen durch Elektrolyse von Aluminiumoxyd (Tonerde), gelöst in geschmolzenem Kryolith (s. oben), mit Elektroden aus Kohle.

Hierbei verbrennt an der Anode der O zu CO, meist mit entstehendes Fluor entweicht als CF_4 , während das Al sich unter der Schmelze abscheidet; da bei Anw. unreiner Tonerde auch dessen Eisen, Silicium usw. in das Al übergehen u. so dessen Eigensch. verschlechtern, wird sowohl die Tonerde als auch der Kryolith chem. rein aus Bauxit usw. hergestellt.

Eigensch. Silberweißes, hartes, dehnbares Metall, vom spezif. Gew. 2,6, guter Leiter der Wärme u. Elekt., bei 660° schmelzend, ohne sich zu oxydieren; bei etwa 1800° verdampft es u. verbrennt dann bei Luftzutritt zu weißem Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , gepulvert oder in dünnen Blättchen verbrennt es mit glänzender Flamme u. zersetzt W. unter Bild. von $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Mit Halogenen verbindet es sich beim Erwärmen zu den entspr. flüchtigen, krist. Haliden, z. B. zu AlCl_3 , mit Schwefel erhitzt zu Al_2S_3 , in Alkalilauge löst es sich zu Aluminaten, z. B. $\text{Al} + 3\text{KOH} = \text{K}_3(\text{AlO}_3) + 3\text{H}$.

In HCl löst es sich unter H-Entw. zu Aluminiumchlorid, AlCl_3 , in heißer konz. H_2SO_4 unter SO_2 Entw. zu Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; von HNO_3 oder von verd. H_2SO_4 wird es kaum angegriffen, da es sich mit einer dünnen Schicht von H-, bzw. NO-Gas überzieht; erwärmt oder im Vakuum löst es sich in beiden leicht, da dann die schützenden Gase entweichen, zu Aluminiumsulfat, bzw. Aluminiumnitrat, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Anw. Wegen seiner Leichtigkeit u. Luftbeständigkeit wird Al zu

Gebrauchsgegenständen verarbeitet, da es sich aber in Kochsalzlös. (Meerw.) u. verd. org. Säuren langsam löst, ist seine Anw. eine begrenzte; ausgehämmt dient es als Blattaluminium (Alolit) statt Blattsilber, gepulvert in der Feuerwerkerei u. zur Darst. von Metallacken, Sicherheitssprengstoffen (S. 206) u. namentlich als energisches Reduktionsmittel, denn bei seinem Schmelzpunkt reduziert es alle Metalloxyde (außer MgO) u. daher auch solche, welche Kohle nur im elekt. Ofen reduziert.

Das dabei entstehende Al_2O_3 schmilzt bei der hohen Temp., so daß das reduzierte Metall ungehindert zu großen Stücken zusammenfließen kann; so werden viele, früher kaum schmelzbare u. durch Reduktion abscheidbare Metalle rein u. in großer Menge dargestellt (Aluminothermie); die direkte Entzündung des gepulverten Gemenges von Al mit dem Metalloxyd ist jedoch schwierig u. geschieht nach dem Goldschmidtschen Verfahren mit einem Pulver aus $Al + BaO_2$ (Entzündungsmasse), das man aufschichtet u. mit brennendem Magnesiumdraht entzündet.

Die bei der Oxydation des Al durch Metalloxyde freiwerdende Reaktionswärme, durch welche Temp. bis zu 3000° erreicht werden, dient auch zu techn. Schweiß- u. Schmelzprozessen; hierzu verwendet man Thermit, ein Gemenge von gepulvertem Al mit Eisenoxyd, welches entzündet folgende Reaktion gibt: $2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$, wobei das gebildete Al_2O_3 auf dem Metall kristallin. erstarrt u. techn. Anw. findet; das abfließende Eisen wirkt durch seine hohe Temp. verschweißend oder als Lötmittel die Metalle verbindend, Thermit dient auch als Zusatz zu Sprengstoffen (S. 206).

a. Legierungen des Aluminiums.

Aluminiumbronzen sind Legierungen mit Cu, Magnalium mit Mg; letzteres heißt mit Zinkzusatz Alzen, Zimalium, Zinkalium, Ziskon.

Legierungen mit Messing, Nickel, Eisen, Zinn, s. diese Metalle.

Elektronleichtmetall s. S. 266, Devardasche Legierung s. S. 283.

Duralumin enthält 90 Proz. Al, sowie Cu, Mg, Mn.

Silumin, 14 Proz. Si enthaltend, ist säurebeständiger wie Al.

Aluminiumamalgam wird von W. leicht zersetzt, da sich das Al in Lös. befindet: $Hg_3Al_2 + 3HOH = 3Hg + 2Al(OH)_3 + 3H$; man erhält es durch Einw. von $HgCl_2$ -Lös. auf Al (S. 278).

b. Verbindungen des Aluminiums.

Aluminiumoxyd, Tonerde, Al_2O_3 . Vork. In farblosen oder gelben Krist. als Korund, der durch Chrom rot gefärbt Rubin, durch Kobalt blau gefärbt Saphir heißt. In grauen, kristallin. Massen als Schmirgel.

Darst. 1. Amorph durch Glühen von Aluminiumhydroxyd.

2. Kristallisiert beim Goldschmidtschen Verfahren (s. oben), ferner sehr rein, wenn man geschmolzenes, bzw. durch aufgelöste Metalloxyde gefärbtes Al_2O_3 , durch Auftropfen auf einen zugespitzten Tonkegel rasch abkühlt, wobei es Kügelchen bildet, welche die anisotropen Eigensch. der Krist. besitzen (Synth. Darst. der Edelsteine Korund, Rubin, Saphir).

Eigensch. Krist. ist es nach Diamant u. Bor der härteste Stoff u. bildet durchsichtige Prismen; amorphes Al_2O_3 ist im Knallgasgebläse schmelzbar u. nach dem Erkalten eine harte Masse; beide dienen als Alundum, Aloxit, Abrasit zur Darst. feuerfester Gefäße u. gepulvert als Poliermittel (Corubin).

Krist. u. geglühtes amorphes Al_2O_3 sind unl. in Säuren u. können erst durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden in lösl. Alkalialuminat, oder mit Alkalihydrosulfaten in lösl. Aluminiumsulfat verwandelt werden.

Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$. *Vork.* $Al(OH)_3$ als Hydrargillit u. Bestandteil des Alaunsteins (S. 285); $Al_2O(OH)_3$ gemengt mit Eisenoxyd als Bauxit; $AlO(OH)$ als Diaspor. *Darst.* 1. Aus der Lös. der Aluminiumsalze oder Alaune durch Fällen mit NH_3 oder Alkalilauge: $AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = 3NH_4Cl + Al(OH)_3$; auch Natriumcarbonat fällt $Al(OH)_3$, da Aluminiumcarbonat sofort durch Hydrolyse zerfällt: $Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2$.

2. Im Großen aus Kryolith oder Bauxit nach folgenden Methoden;

Kryolith mit Kalkstein geglüht bildet lösl. Natriumaluminat u. unl. Calciumfluorid: $(AlF_3 + 3NaF) + 3CaCO_3 = Na_2AlO_3 + 3CaF_2 + 3CO_2$.

Bauxit mit Natriumcarbonat geglüht gibt Natriumaluminat: $Al_2O(OH)_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_2AlO_3 + 2H_2O + 3CO_2$. Hierauf wird Na_2AlO_3 in W. gelöst u. in die Lös. das entweichende CO_2 geleitet, welches $Al(OH)_3$ abscheidet: $2Na_2AlO_3 + 3CO_2 + 3H_2O = 3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3$; aus der wäss. Lös. wird durch Abdampfen Na_2CO_3 gewonnen (Darst. von Soda S. 247, 1).

3. Neben Kaliumalaun beim Erhitzen von Alaunstein (S. 285, 1).

4. In der Färberei zum Beizen der Gewebe, d. h. zum Tränken derselben mit $Al(OH)_3$, worauf sie Farbstoffe binden; man taucht die Gewebe in Lös. von neutralem Alaun (S. 285), Aluminaten oder Aluminiumacetat und kocht sie mit der Farbstofflös. oder setzt sie heißen Wasserdämpfen aus, wodurch $Al(OH)_3$ fein verteilt auf den Geweben abgeschieden wird.

Eigensch. Gallertiger Niederschlag, getrocknet ein amorphes, weißes Pulver (s. Aluminate), unl. in W., lösl. in Säuren; durch Dialyse seiner Lös. in $AlCl_3$ (S. 69) ist es in kolloider wäss. Lös. (Alutan) erhaltbar.

Es verhält sich, wie andere schwache Basen gegen stärkere Basen wie eine Säure, u. löst sich daher in Alkalilauge (nicht aber im schwachbas. NH_3) zu Aluminaten, z. B. K_2AlO_3 , oder zu Metaaluminaten, z. B. $KAlO_2$; durch vorsichtiges Erwärmen kann man $Al(OH)_3$ stufenweise in Hydrate dieser Verb. überführen: $Al_2O(OH)_3 = 2Al(OH)_3 - H_2O$ u. $AlO(OH) = Al(OH)_2 - H_2O$.

Beim Ausfällen reißt es in der Lös. enthaltene anorg. oder org. Stoffe mit u. verbindet sich mit denselben oder adsorbiert sie (Darst. vieler Lackfarben).

Aluminate. Die Lös. von $Al(OH)_3$ in Alkalihydroxyden scheiden beim vorsichtigen Abdampfen amorphe Aluminate oder Metaaluminate (s. oben) aus; CO_2 zersetzt die wäss. Lös. unter Abscheidung von amorphem Al_2O_3 .

Natriumaluminat $Na_2(AlO_3)$ u. Natriummetaaluminat, $Na(AlO_2)$, letzteres auch durch Schmelzen von Al_2O_3 oder $2Al(OH)_3$ mit Na_2CO_3 erhalten, scheiden beim Kochen der wäss. Lös. $Al(OH)_3$ ab (Darst. von Beizen s. oben 3).

Metaaluminate finden sich in der Natur z. B. $Mg(AlO_2)_2$ als Spinell, $Be(AlO_2)_2$ als Chrysoberyll, $Zn(AlO_2)_2$ als Gahnit, $Fe(AlO_2)_2$ als Pleonast.

Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, erhält man durch Lösen von Aluminiumhydroxyden in HCl u. vorsichtiges Abdampfen in zerfließlichen Krist., $AlCl_3 + 6H_2O$; durch Abdampfen der wäss. Lös. bei 100° wird es zersetzt: $AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl$; mit Alkalichloriden bildet es Doppelsalze, u. ebenso die übrigen Aluminiumhalide, z. B. $AlCl_3 + KCl, AlF_3 + 3NaF$; ersteres ist in W. lösl. u. krist. aus dieser Lös. beim Abdampfen unzersetzt aus.

Wasserfreies $AlCl_3$ erhält man durch Erhitzen von Al in HCl -Gas oder von Aluminiumoxyd nebst Kohle in Chlorgas, als zerfließliche, kristallin. Masse: $Al_2O_3 + 3C + 6Cl = 2AlCl_3 + 3CO$, die auch bei org. Synth. als Katalysator dient.

Die wäss. Lös. dient zum Karbonisieren der Schafwolle, d. h. zum Entfernen beigemengter Pflanzenteile, die beim Tränken der Wolle mit der Lös. u. Erhitzen zu Pulver zerfallen, dann herausgeklopft werden.

Aluminiumchlorat, $Al(ClO_3)_3$, findet in Lös. als Mallebrein in med. Anw.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$. *Vork.* Als Haarsalz, Federalaun, Aluminitt, (Websterit); im Alaunstein $AlK(SO_4)_2 + 2Al(OH)_3$, (Alunit).

Darst. 1. Durch Lösen von nach oben 2 gewonnenen $Al(OH)_3$ in H_2SO_4 usw.

2. Alaunschiefer oder Alaunerde (Aluminiumsilicate, auch Kohle u. Eisenkies, FeS_2 , enthaltend) oder gew. Ton (S. 285) werden durch Schwefelsäure in Aluminiumsulfat übergeführt; hierauf wird mit W. ausgelaugt, wobei die

Kieselsäure zurückbleibt, u. dann die Lös. abgedampft, wobei zuerst das schwerer lösl. Eisensulfat, dann das Aluminiumsulfat auskristallisiert.

Eigensch. Es bildet als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ monokline Krist. (*Aluminium sulfuricum, konz. Alaun) oder kristalln. Massen, leichtl. in W. mit saurer Reaktion (S. 63); mit den Sulfaten der Alkalimetalle, des Ammoniums u. versch. anderer, einwert. Metalle bildet es die eigentlichen Alaune (S. 281).

Ammoniumalaun, $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, Ammoniakalaun, sowie

Kaliumalaun, Alaun, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, *Alumen, sind die wichtigsten Alaune; sie finden Anw. in der Weißgerberei (s. Gerberei), zum Leimen von Papier (s. Cellulose), sowie in der Färberei als Beize, wozu sie vorher in Aluminiumacetat übergeführt oder neutralisiert werden; er wird zur Darst. von Beizen durch Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat verdrängt.

Darst. 1. Aus Alaunstein (Alunit), $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$, durch Erhitzen u. nachfolgendes Ausziehen mit W., wobei $\text{Al}(\text{OH})_3$ zurückbleibt.

2. Die Lös. des aus Alaunschiefer, Bauxit oder Kryolith gewonnenen Aluminiumsulfats wird mit Kallium- oder Ammoniumsulfat versetzt usw.

Eigensch. Große Oktaeder oder kristalln. Pulver, lösl. in 10 T. W. mit saurer Reaktion, erhitzt im Kristallw. schmelz., weiter erhitzt in wasserfreier, porösen Alaun (*Alumen ustum) übergehend. Wäss. Alaunlös. löst viel $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. scheidet mit etwas Alkalicarbonat versetzt beim Abdampfen neutralen oder kubischen Alaun, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$, in Würfeln ab. Alaunkrist. absorbieren Wärmestrahlen fast vollständig.

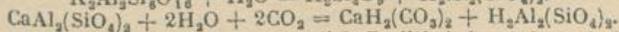
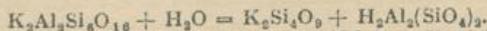
Aluminiumsilicate. *Vork.* Rein als weißer Ton, $2\text{HAl}(\text{SiO}_4) + \text{H}_2\text{O}$, (Kaolin, Porzellanerde, Argilla, als *Bolus alba u. Neutralon med. Anw. findend); unrein (s. oben) als Alaunschiefer, Alaunerde, gew. Ton, Tonschiefer u. Schiefererton; als Doppelsilicate bilden sie viele Mineralien u. diese gemengt, oft auch mit Quarz, die verbreitetsten Gesteinsarten.

Solche Doppelsilicate sind die Glimmer, AlKSiO_4 , z. B. Kaliglimmer (Muscovit, Biotit, Mikranit), die Feldspate ($\text{AlK}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, z. B. Kalifeldspat (Orthoklas), Adular, Sanidin, Mikrolin, ferner Natronfeldspat (Albit), $\text{Na}_{12}(\text{SiO}_4)_2 + \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_2$ u. Kalkfeldspat (Anorthit), $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_3)_2$; Kalknatronfeldspate sind Andesin, Labradorit, Oligoklas, ferner die Zeolithe, Chlorite (S. 265), Nephelin, Leucit, welche auch in gebirgsbildenden Gemengen auftreten, z. B. als Basalt, Syenit, Trachyt, Quarz enthaltend als Granit, Gneis, Glimmerschiefer, Porphyry, Phyllit usw.

Auch Andalusit, Obsidian (Bimstein), viele Granat- u. Lavaarten, Lasurstein, Topas, Turmalin sind Aluminiumdoppelsilicate.

Darst. Durch starkes Erhitzen von Aluminiumoxyd mit Siliciumdioxid, z. B. $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 = \text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$, s. S. 236.

Eigensch. Rein bilden sie amorphe, poröse Massen, unl. in W., im Knallgasgebläse schmelzbar. Natürliche Aluminiumsilicate sind teils durch Säuren zersetzbar, teils darin unl. u. müssen dann erst aufgeschlossen werden. Durch W. u. CO_2 werden sie in der Natur zersetzt (verwittern, S. 57), indem ihnen die alkalischen Erden als lösl. Bicarbonate, die Alkalien als lösl. Silicate entzogen werden, welche CO_2 weiter in Carbonate u. sich abscheidende, amorphe Kieselsäure zerlegt, während unl. Aluminiumsilicate als Ton zurückbleiben; z. B.



Aluminiumcalciumsilicate (namentlich Zeolithe) der Ackererde bilden in Berührung mit Alkalisalzlös. Calciumsalze u. unl. Aluminiumalkalisilicate, wodurch das der Erde in Form von Kaliumsalzen zugeführte wichtige Pflanzennährmittel Kalium vor dem Lösen durch W. geschützt wird.

Andererseits geben Aluminiumalkalisilicate in Berührung mit Lös., welche Ca-, Mg-, Fe-Salze usw. enthalten, die Alkalimetalle als lösl. Salze ab u. binden die erwähnten Metalle als unl. Salze; daher dienen künstlich hergestellte Aluminiumalkalisilicate als Permutite (Auswechsler) zur Enthärtung u. Enteisung von W. u. Ausfällung von Gold aus sehr verd. Lös.; durch Behandeln

mit Kochsalzlös. werden die aufgenommenen Metalle wieder durch Natrium ersetzt u. die Permutite aufs neue brauchbar.

c. Erkennung der Aluminiumverbindungen.

1. Mit Kobaltosalzlös. auf Kohle erhitzt, geben sie schön blaues Kobaltoaluminat, $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, gepulvert als Thenards-, Kobalt-, Leydenerblau, Kobaltultramarin, zu Malerfarben dienend.

2. Ammoniak oder Ammoniumsulfid fällen weißes, gallertiges Aluminiumhydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})_3$, unl. im Überschusse des Fällungsmittels (Unterschied von $\text{Zn}(\text{OH})_2$, s. S. 269₃).

3. Alkalilauge fällt Aluminiumhydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})_3$, leichtl. im Überschusse des Fällungsmittels zu Alkalialuminat, z. B. zu $\text{Al}(\text{OK})_3$, s. S. 282.

d. Tone u. Tonprodukte.

Tone sind Aluminiumsilicate entstanden durch Verwitterung der Silicategesteine u. je nach ihrer Reinheit, weiß, grau, gelb oder braun u. je nach ihrem Wassergehalt pulvrige oder halbweiche Massen; gew. Ton ist ein Gemenge von Ton mit andern Silicaten, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaCO_3 usw.

Ocker, Terra di Sienna, Neapelrot, roter Bolus sind natürliche Gemenge von Ton mit viel Ferrihydroxyd, Lehm von Ton mit viel Sand u. Ferrioxyd, Mergel u. Löß von Ton mit viel CaCO_3 ; Fullererde, ein Aluminiummagnesiumsilicat, dient als Adsorptionsmittel; Tone saugen bis 70 Proz. W. auf u. bilden dann (auch gemengt mit erdigen oder sandigen Stoffen) weiche, formbare Massen, welche beim Glühen (sog. Brennen) wasserfrei werden, wobei sie ihr Volum verringern (sintern) u. harte, poröse, W. durchlassende aber damit nicht mehr erweichende Stücke (gebrannten Ton) bilden.

Sie schmelzen um so schwerer, je reiner sie sind; Beimengungen von Calcium-, Bleioxyd, Alkalisalzen, Kieselsäure, Silicaten machen sie schmelzbarer.

Porzellan- u. Tonwaren sind geglühte mehr oder minder reine, wasserfreie Aluminiumsilicate, die vor dem Glühen mit einem ihre Schmelzung befördernden Zusatz gemischt oder mit einer dünnen Schicht eines leicht schmelzbaren Silicats versehen wurden, das nach dem Brennen (Glühen) einen undurchdringlichen, glasartigen Überzug, die Glasur, bildet.

Das Färben u. Bemalen erfolgt mit gefärbten u. gepulverten Bleigläsern (Schmelz- oder Muffelfarben), die auf der Glasur der fertigen Ware aufgetragen u. dann eingeschmolzen (aufgebrannt) werden, oder durch Auftragen von gefärbten anorg. Stoffen, z. B. von Gold, Iridium, Titanoxyd, Kobaltoxyd, vor dem Glasieren.

Nach der Reinheit des Tons u. der Temp. bei der Darst. erhält man dichte oder poröse Tonware.

Dichte Tonware ist auf dem Bruche dicht u. glatt; obgleich dieselbe beim Brennen für W. undurchdringlich wird, überzieht man sie doch meist mit Glasur, um die rauhe Oberfläche glatt u. glänzend zu machen. Porzellan ist auf dem Bruche weiß, durchscheinend, Steinzeug ist weiß, grau, gelb, braun, nicht durchscheinend, Wedgwood u. Biskuit ist unglasiertes Porzellan.

Poröse Tonware ist auf dem Bruche porös, W. einsaugend u. an der Zunge klebend. Hierher gehört das auf dem Bruche fast weiße Steingut (feine Fayence, Majolika, Delfter Ware), die auf dem Bruche gelbe oder rote gew. Töpferware u. gew. Fayence, Terrakotta, Klinker u. Ziegelsteine.

Feuerfeste Waren sind teils Aluminiumsilicate, z. B. Schamottesteine, hessische Tiegel, teils Aluminiumoxyd (S. 283), Magnesiumoxyd (S. 266) oder Zirkonoxyd (S. 297), teils Calciumsilicate, z. B. Quarz-, Silicat- u. Dinassteine oder Kohlensteine aus Kokspulver u. Steinkohlenteer gebrannt usw.

Hochofenschlacken sind leicht schmelzbare Calciumaluminiumsilicate, die zu Schlackenwolle, Bausteinen, Zement usw. verarbeitet werden.

Ultramarin, früher als blauer Farbstoff durch Mahlen des Lasursteins (Lapis Lazuli) erhalten, ist ein Natriumaluminiumsilicat-Natriumpolysulfid, dessen Farbe von kolloid gelöstem Schwefel herrührt (S. 170).

Durch Glühen von Porzellanton mit Holzkohle, Na_2CO_3 u. S bei Luftabschluß erhält man grünes Ultramarin, welches mit S bei Luftzutritt nochmals gegläht, blaues Ultramarin bildet; violettes u. rotes Ultramarin entsteht, wenn man über blaues bei 150° HCl-Gas u. Luft leitet; Säuren entfärben Ultramarin unter Abscheidung von H_2S , S u. Kieselsäuregallerte.

Zement oder hydraulischer Kalk, ein bas. Calciumaluminiumsilicat, entsteht, wenn Aluminiumsilicate (Ton) enthaltender Kalkstein gebrannt wird; aus Puzzolanerde mit CaO gebrannte Zemente heißen Puzzolane, aus Kalkmergel erhaltene Romanzemente; aus Aluminiumsilicaten mit CaO gebrannte heißen Portlandzemente, solche aus Hochofenschlacke Hochofen- u. Eisenportlandzemente. Zement löscht sich nicht mehr mit W. u. ist unl. darin, hingegen erhärtet er damit; er dient rein oder gemischt mit Sand (Wassermörtel) als Binde- u. Verputzmateriel, gemischt mit Sand u. Steinbrocken als direktes Baumaterial (Beton, Grobmörtel, Konkret).

Sein Erhärten beruht auf der Bild. von krist. Calciumaluminiumsilicaten, die durch gallertartige Hydrogele dieser Silicate verkittet werden.

2. Gallium.

Atomgewicht 69,9 = Ga. Entdeckt von Boisbaudran 1875.

Nur gebunden in Spuren in einigen Zinkblenden als Gallisulfid, Ga_2S_3 .

Es wird durch Elektrolyse seines Sulfats als weißes, hartes, luftbeständiges Metall erhalten, vom spez. Gew. 5,9, bei 30° schm., gegen 900° sied., bzw. zu weißem Gallioxyd GaO verbrennend. Wie Al löst es sich in Säuren unter Bild. von Gallisalzen, z. B. Gallisulfat, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, in Alkalilauge unter Bild. von Galliaten, z. B. Natriumgalliat, $\text{Ga}(\text{ONa})_3$ (Gallate sind Salze der Gallussäure).

Dreiwert. bildet es die Galliverb., z. B. Gallioxyd, Ga_2O_3 , zweiwert. bildet es die stark reduzierenden Galloverb., z. B. GaO .

Galliumverb. färben Flammen nicht; mit dem Induktionsfunken geben sie ein charakt. Spektrum aus zwei glänzenden violetten Linien.

Schwefelwasserstoff fällt aus der essigsäuren Lös. (Analogie mit Zinkverb.) weißes Gallisulfid, Ga_2S_3 , lösl. in verd. anorg. Säuren.

3. Indium.

Atomgewicht 114,8 = In. Entdeckt von Reich und Richter 1863.

Nur gebunden in Spuren in manchen Zinkblenden als Indiumsulfid, In_2S_3 .

Es wird durch Elektrolyse seines Chlorids als weißes, weiches, luftbeständiges Metall erhalten, vom spez. Gew. 7,1, bei 155° schm. gegen 1200° sied., bzw. zu gelbem Indioxyd, In_2O_3 , verbrennend.

Es ist leichtl. in HNO_3 zu $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ u. schwerl. in H_2SO_4 zu $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, schwerl. in HCl zu InCl_2 .

Einwertig bildet es die Indoverb., zweiwertig das Chlorid InCl_2 .

Dreiwertig bildet es die beständigeren Indiverb., z. B. InCl_3 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$.

Indiumverb. färben Flammen blauviolett; das Spektrum besteht aus einer violetten u. einer indigoblauen Linie (daher der Name).

Schwefelwasserstoff fällt aus den Lös. gelbes Indohydroxyd, InSH , in H_2S erhitzt in rotes Indisulfid, In_2S_3 , übergehend, unl. in verd. Säuren.

4. Thallium.

Atomgewicht 204 = Tl. Entdeckt von Crookes und Lamy 1861.

Nur gebunden im Crookesit, M_2S (M = Cu, Ag, Tl), in kleiner Menge in vielen Schwefel- u. Kupferkiesen, im Sylvin u. Karnallit.

Es wird durch Elektrolyse seines Chlorids als weißes, weiches Metall erhalten, vom spez. Gew. 11,8, sich an feuchter Luft zu gelbem Thallohydroxyd, $\text{Tl}(\text{OH})_2$, oxydierend, bei 301° schm., gegen 1700° sied., bzw. zu schwarzem Thallooxyd, Tl_2O , verbrennend; es ist leichtl. in Säuren, schwerl. in HCl, zu Thallosalzen (S. 288).

Einwertig bildet es die Thalloverb. u. steht in diesen den Alkalimetallen nahe, da es ein lösl. Hydroxyd, Sulfat, Carbonat u. Silicat bildet u. in den

Alaunen das Alkalimetall ersetzt, anderseits steht es dem Silber u. Blei nahe durch seine schwerl. Monohalide, sein unl. Sulfid u. seine physik. Eigensch.

Dreiwertig bildet es die Thallverb., die denen des Al ähnlich sind.

Seine Verb. sind giftig, Thalliumglas (Thallosilicat, Thalliumflintglas) ist stark lichtbrechend; sie färben Flammen schön grün; das Flammenspektrum besteht aus einer einzigen grünen Linie (thallos grüner Zweig).

Ammoniumsulfid fällt aus allen Thalliumsalslös. schwarzes Thallosulfid, Tl_2S , lösl. in Säuren; HCl und Chloride fallen aus Thallosalslös. weißes Thallochlorid, $TlCl$, lösl. in viel W.

Elemente u. Verbindungen der seltenen Erdmetalle.

Scandium. Yttrium. Lanthan. Cerium. Praseodym. Neodym. Samarium. Europium. Gadolinium. Terbium. Dysprosium. Holmium. Erbium. Thulium. Neoytterbium. Lutetium. Celtium.

Atomgewichte u. Symbole s. S. 100.

Entdeckt von Mosander, Marignac, Boisbaudran, Lacombe, Urbain, Bunsen, Bahr, Holmberg, Nilson, Cleve, Auer, 1839 bis 1911.

Diese 17 nach ihren zunehmenden Atomgew. angeführten Elemente (Sc = 44 bis Lu = 174) haben im period. System vom Praseodym bis zum Celtium eine Sonderstellung mit den Ordnungsnummern 59 bis 72.

Sie heißen „Seltene Erdmetalle“ u. ihre Oxyde „Seltene Erden“, da man früher nur wenige, sie enthaltende Mineralien kannte.

Sie finden keine Anw. außer Cer, das mit dem Stahl geritzt mit großen Funken zu CeO_2 verbrennt u. daher legiert mit 30 Proz. Eisen als Zündstoff dient; die Glühstrümpfe des Auerlichts enthalten außer Thordioxyd ein Proz. Cerdioxyd, CeO_2 (Darst. S. 297).

Sie treten in ihren Verb. dreiwertig auf, nur Cerium, Praseodym, Neodym, Terbium bilden auch noch höhere Oxyde, z. B. CeO_3 u. CeO_4 .

Scandium heißt auch Ekabor, Neoytterbium Aldebaranium, Lutetium Cassiopeiium; Ytterbium besteht aus Neoytterbium u. Lutetium.

Vork. Nur gebunden, namentlich als Silicate, stets mehrere nebeneinander (oft nebst Thor, Titanaten, Niobaten, Tantalaten) in Mineralien Schwedens, Norwegens, Amerikas, so z. B. im Monazit, Euxenit, Gadolinit, Orthit, Thorianit, Fergusonit, Polykras, Yttrotantalit, Samarskit, Xenotim.

Auch im Uranpecherz finden sich Verb. dieser Elemente, sowie in Spuren in fast allen Mineralien u. in vielen Pflanzen.

Darst. Durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride, da sie infolge ihrer großen Verwandtschaft zu O u. zu den Halogenen nicht aus dieser Verb. durch Natrium usw. abgeschieden werden können.

Als Rohmaterial zur Darst. dient vorwiegend der in größten Mengen in Amerika, Australien usw. vorkommende Monazit, bzw. dessen Verwitterungsprodukt der Monazitsand (S. 289), u. zwar die nach dessen Verarbeitung auf Thorium u. Cerium für die Gasglühlichtdarst. bleibenden Rückstände.

Die als Ausgangsprodukte zur Darst. der Metalle u. ihrer Verb. dienenden Oxyde sind schwierig zu trennen, so daß man bei versch. Erdmetallen u. deren Verb. noch nicht weiß, ob sie die reinen Stoffe darstellen.

Die Trennung der seltenen Erdmetalle (sowie des Thoriums) von ihren Begleitern Eisen, Aluminium, Calcium usw. erfolgt durch Oxalsäure, die sie aus den Lös. als in verd. Säuren schwerl. Oxalate fällt, welche durch Glühen in ihre Oxyde übergeführt werden.

Die Trennung der Metalle voneinander erfolgt durch Darst. der Sulfate, die mit Kaliumsulfat Doppelsulfate der Formel $MK_2(SO_4)_2$ bilden, welche versch. Löslichkeit in W. oder in ges. Kaliumsulfatlös. haben.

Ferner sind die wasserfreien einfachen Sulfate in kaltem oder in warmem W. versch. löslich u. die Nitrate zeigen beim Erhitzen eine verschiedene Beständigkeit, so daß dadurch Trennung in Oxyde u. Nitrate möglich ist.

Eigensch. Ihr chem. Verhalten ist derart, als wenn sie sich in ihren chem. Eigensch. nicht vollkommen ausgebildet hätten, weshalb auch ihre Einreihung in das periodische System Schwierigkeiten machte.

Die wenigen rein bekannten Metalle bilden graue, weiche Massen oder Pulver, die beim Reiben Metallglanz annehmen u. erhitzt zu weißen Oxyden verbrennen, die sich erdig anfühlen (daher der Name Erden).

An der Luft oxydieren sie sich meist u. zersetzen W., einige schon bei gew. Temp., unter Bild. von Hydroxyden; in Säuren sind sie leichtl. zu den betr. Salzen, z. B. Samarsulfat, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$, in Basen sind sie, im Gegensatz zu den gew. Erdalkalimetallen, nicht löslich.

Durch H_2S werden sie aus ihren Lös. nicht gefällt; die durch Alkalilauge gefällten Hydroxyde sind in überschüssiger Alkalilauge unl. (S. 281), ihre Carbonate, Phosphate, Fluoride sind unl. in W.

Alle seltenen Erdmetalle u. ihre Verb. haben charakt. Emmissionspektren.

Die Verb. des Scandiums, Yttriums, Lanthans, Gadoliniums, Neoytterbiums u. Lutetiums sind farblos, die meisten Oxyde u. alle Salze der übrigen Metalle sind gefärbt u. zeigen gelöst eigenartige, charakt. Absorptionsspektren u. ebenso das von den Verb. dieser Metalle oder von den sie enthaltenden Mineralien reflektierte Licht. Lanthanhydroxyd, $\text{La}(\text{OH})_3$, wird wie Stärke mit Jod blau, die Farbe verschwindet aber nicht beim Erwärmen (S. 189).

Cerium.

Atomgewicht 140,2 = Ce. Entdeckt von Klaproth 1795.

Es findet sich nur gebunden namentlich im Cerit u. Orthit, beide namentlich CeSiO_4 enthaltend, ferner in dem in Amerika als Sand in großen Mengen vorkommenden Monazit (einem Phosphat des Ca, Ce, La, Pr, Nd, gemengt mit Thoriumphosphat u. -silicat) u. im Äschinit (einem Niobat u. Titanat des Ce u. Th); außerdem in zahlreichen S. 288 erwähnten Mineralien.

Es wird durch Elektrolyse des geschmolzenen Cerochlorids CeCl_3 erhalten, das aus Cerit u. in großer Menge aus den Rückständen der Monazitverarbeitung auf Thordioxyd gewonnen wird (S. 297).

Cer bildet eisenähnliche, kristallin., schneidbare Massen vom spez. Gew. 7,0, bei 623° schmelz., in Säuren leichtl. zu Cerosalzen, an der Luft gelb anlaufend; mit Stahl geschlagen verbrennt es leicht mit heißem, großem Funken zu CeO_2 u. findet daher, legiert mit 30 Proz. Eisen Anw. als Zündstoff (Auermetall, Zündmetall) für Feuerzeuge, Gaszünder usw.

Dreiwertig bildet es farblose Cerosalze, z. B. Cerosulfat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, die in alkal. Lös. reduzierend wirken, vierwertig bildet es gelbe oder braune, unbeständige Cerisalze, z. B. Cerisulfat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_4$.

Cerdioxyd, CeO_2 , Cerioxyd, entsteht beim Glühen der meisten Cerosalze an der Luft u. bildet ein gelbes Pulver, lösl. in konz. H_2SO_4 zu Cerisulfat, unl. in HCl oder HNO_3 , aber darin lösl. zu Cerosalz bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels; es dient zur Darst. der Gasglühstrümpfe (s. Thorium) u. als Kontaksubstanz bei Oxydationen.

Aus farblosen Cerosalzlös. fällt H_2O_2 bei Gegenwart von NH_3 braunrotes Certrioxyd, $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, in Säuren unter O-Entw. lösl. (Erkennung).

Elemente u. Verbindungen der Zinngruppe.

Zinn. Blei. Titan. Germanium. Zirkonium. Thorium.

Diese Elemente bilden mit Kohlenstoff u. Silicium eine Gruppe (S. 522) u. treten in ihren Verb. vierwertig auf; außerdem treten die ersten fünf Elemente auch zweiwertig, Titan auch drei- u. sechswertig auf.

Vierwertig bilden sie flüchtige Tetrahalide; ihre Tetrafluoride bilden mit anderen Fluoriden den Silicofluoriden analoge u. isomorphe, komplexe Salze, z. B. K_2SnF_6 , von denen auch die entspr. Säuren bekannt sind.

Stark erhitzt verbrennen sie an der Luft zu Dioxyden (Blei zu PbO oder

Pb_3O_4), welche sowohl mit starken Basen (außer Thordioxyd, ThO_2) als auch mit Säuren entspr. Salze bilden.

Wasser zersetzen sie bei Rotglut, von verd. Säuren werden sie (außer Zirkonium) in die entspr. Salze übergeführt.

Mit H bilden sie die gasförmigen Verb. SnH_4 , PbH_4 usw., Zirkon festes schwarzes ZrH_2 ; mit C u. N bilden Titan, Zirkon u. Thor Carbide u. Nitride, z. B. ZrC u. TiC , die zu feuerfesten Gefäßen Anw. finden.

Ihre Hydroxyde haben die Eigensch. schwacher Säuren u. Basen.

Titan, Zirkon, Thor, werden durch H_2S weder aus ihren sauren noch aus ihren neutralen Lös. gefällt; man zählt sie wegen dieses Verhaltens u. des ihrer Oxalate u. Sulfate u. wegen ihres gemeinsamen Vorkommens mit den seltenen Erdmetallen oft auch zu diesen.

1. Zinn oder Stannum.

Atomgewicht 119 = Sn. Im Altertum bekannt.

Vork. Selten gediegen u. als Zinnkies, SnS_2 , meistens als Zinnstein, SnO_2 (Kassiterit), in quadratischen dunklen Krist.

Darst. 1. Zerkleinerter Zinnstein (SnO_2) wird durch Schlemmen vom Gestein befreit, geröstet u. durch Erhitzen mit Kohle reduziert; das so gewonnene Werkzinn wird nochmals langsam zum Schmelzen erhitzt, wobei das leicht flüssige Zinn abfließt, die beigemengten schwerer flüssigen Metalle aber ungeschmolzen zurückbleiben (Ausseigern S. 238).

2. Weißblechabfälle (verzinntes Eisenblech, z. B. Konservenbüchsen) werden in Eisenkörben als Anode in Alkalilauge gestellt, nebst einer Kathode aus Eisenblech; der elekt. Strom löst das Zinn an der Anode u. schlägt es an der Kathode nieder. Oder man erhitzt Weißblechabfälle mit Chlorgas u. unterwirft das entweichende Stannichlorid, $SnCl_4$, der Elektrolyse.

Eigensch. Weißes, weiches, dehnbares Metall, von kristallin. quadratischem Gefüge; es hat das spezif. Gew. 7,3 u. wird bei 195° so spröde, daß man es pulvern kann, indem es in eine rhombische Modif. vom spezif. Gew. 6,6 übergeht; bei 232° schmilzt es, überzieht sich dabei mit weißem Zinndioxyd, SnO_2 (Stannioxyd); bei 2275° ist es flüchtig, bzw. verbrennt bei Luftzutritt zu Zinndioxyd (Zinnasche).

Auch an feuchter Luft ist Sn beständig u. dient daher zum Überziehen (Verzinnen) eiserner u. kupferner Gegenstände. Sein kristallin. Gefüge tritt namentlich hervor, wenn es mit HCl abgerieben wird; es knirscht beim Biegen, da seine Krist. sich reiben (Zinngeschrei).

HCl löst es unter H-Entw. zu Stannochlorid ($SnCl_2$), verd. H_2SO_4 unter H-Entw., konz. H_2SO_4 unter SO_2 -Entw., zu Stannosulfat ($SnSO_4$), in Cl erhitzt oder in Königsw. gelöst bildet es Stannichlorid, $SnCl_4$.

Wasserfreie HNO_3 greift es nicht an, konz. HNO_3 bildet unter NO_2 -Entw. (S. 204) Stanninitrat, $Sn(NO_3)_4$, das aber bei der auftretenden hohen Temp. hydrolytisch gespalten wird, so daß sich unl. weiße Metazinnsäure, $xSnO_2 + yH_2O$, abscheidet; verd. HNO_3 löst es unter NO -Entw. zu Stanninitrat, $Sn(NO_3)_2$.

Konz. Alkalilauge löst feingepulvertes Sn beim Kochen unter H-Entw. zu Alkalistannat: $Sn + 2KOH + H_2O = K_2SnO_3 + 4H$.

Phosphorsäure u. Arsensäure werden beim Erhitzen mit Sn + konz.

HNO_3 von der entstehenden Metazinnsäure adsorbiert, worauf die Abscheidung dieser beiden Säuren bei der chem. Analyse beruht.

In dünne Blätter gewalzt heißt es Stanniol (Zinnfolie, Stannum foliatum), der aber auch aus mit Zinn überzogenem Blei (Kompositionsfolie) oder aus Zinnlegierung (Deutsche Folie) hergestellt wird.

Zweiwertig bildet es die Stanno- oder Zinnoxidulverb.; dieselben, namentlich Stannochlorid, SnCl_2 , sind starke Reduktionsmittel.

Vierwertig bildet es die Stanni- oder Zinnoxidverb.; Stannisalze finden Anw. als Beizen in der Färberei (S. 284); sie werden von heißem W. unter Bild. von Metazinnsäure zerlegt (s. $\text{Al}(\text{OH})_3$, S. 284).

Graues Zinn, eine allotrope Modif. vom spez. Gew. 5,8, entsteht durch lange Einw. niederer Temp. (unter -15°) auf Zinnstücke, welche dabei allmählich in graues Pulver zerfallen, das beim Schmelzen wieder in gew. Zinn übergeht. Berührung mit grauem Zinn kann gew. Zinn schon unterhalb $+20^\circ$ in graues Zinn verwandeln (Zinnpest), da letzteres dann die stabile Form ist.

a. Legierungen des Zinns:

Zinngegenstände enthalten stets Blei, dessen Gehalt bei Geräten für Speisen u. Getränke nur bis zu 10 Proz. betragen darf. Kayserzinn ist fast reines Zinn, Britanniametall enthält 10 Proz. Antimon, Phosphorzinn bis 10 Proz. Phosphor; mit Zinn überzogenes Eisenblech heißt Weißblech (s. S. 241); durch Abreiben desselben mit verd. Königsw. erscheint die krist. Struktur des Sn in eisblumenartigen Gebilden (moiriertes Weißblech). Legierungen mit Kupfer S. 271, mit Blei S. 294, mit Wismut S. 298, mit Quecksilber S. 278.

b. Verbindungen des zweiwertigen Zinns.

Stannoxyd, SnO , erhält man durch Erhitzen von Stannohydroxyd bei Luftabschluß als schwarzes, in Alkalilauge unlösl. Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft entzündet u. zu Stannioxyd verbrennt.

Stannohydroxyd, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, entsteht beim Fällen der Stannosalze mit Alkalilauge als weißer Niederschlag, der sich leicht zu Stannihydroxyd oxydiert u. in überschüssiger Alkalilauge zu Alkalistanniten löst: $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SnO}_2 + 2\text{HOH}$; diese Lös. ist ein starkes Reduktionsmittel, da sie begierig O aufnimmt, unter Bild. von Alkalistannat, z. B. von K_2SnO_3 ; dasselbe entsteht auch beim Kochen der Lös. bei Luftzutritt, unter Abscheidung von feinverteiltem Sn.

Beim Auflösen in Säuren bildet Stannohydroxyd die entspr. Stannosalze.

Stannochlorid, SnCl_2 , Zinnchlorür, Stannum chloratum, stellt man gew. durch Lösen von Zinn in HCl u. Abdampfen dar, wobei sich das Zinnsalz des Handels, $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, in Krist. abscheidet, welche bei 100° wasserfrei werden, bei Rotglut ohne Zersetzung verdampfen.

In wenig W. ist SnCl_2 lösl., mit viel W. trübt sich die Lös., indem sich bas. Stannochlorid, $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, ausscheidet, welches sich auf Zusatz von Säuren wieder löst; derselbe Niederschlag entsteht, wenn die klare, wäss. Lös. an der Luft steht: $3\text{SnCl}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{SnCl}_4$.

Das Bestreben, sich zu oxydieren, ist so groß, daß sich selbst krist. SnCl_2 beim Liegen an der Luft in Zinnoxidchlorid, SnOCl_2 , verwandelt; es ist daher ein starkes Reduktionsmittel u. fällt z. B. aus gelösten Arsenverb. Arsen (S. 218₂), aus gelösten Quecksilberverb. fällt Mercurchlorid oder feinverteiltes Quecksilber (S. 293₅).

Stannosulfid, SnS , Zinnsulfür, fällt durch H_2S aus Stannosalzlös. als amorphes, braunes Pulver, entsteht durch Schmelzen von Zinn mit S als blaugraue, kristalline Masse; es ist unl. in verd. Säuren u. Alkalimonosulfidlös., lösl. in den Alkalipolysulfidlös. zu Alkalisulfostannat: $\text{SnS} + \text{K}_2\text{S}_2 = \text{K}_2\text{SnS}_3$, das beim Abdampfen der Lös. in gelben Krist. erhalten wird (S. 293₄).

c. Verbindungen des vierwertigen Zinns.

Stannioxyd, SnO_2 , Zinnsäureanhydrid, findet sich als Zinnstein, entsteht beim Glühen von Zinn an der Luft in feinen Nadeln, beim Erhitzen der Stannihydroxyde als amorphes, weißes oder gelbliches Pulver, mit Basen geschmolzen Stannate bildend; krist. ist es unl. in Säuren u. Alkalilauge, amorph löst es sich in konz. HCl oder HNO_3 zu Stannisalzen; es erhöht die Beständigkeit von Glas u. Metallen gegen Temperaturwechsel u. chem. Angriffe u. dient daher zur Darst. von Email (S. 261).

Stannihydroxyde, H_2SnO_3 , H_4SnO_4 , usw. unterscheidet man als Alpha- u. Betazinnsäuren, die wie die Kieselsäuren Kolloide sind u. wie diese schwankenden Wassergehalt haben, so daß ihnen nur die Formel $x\text{SnO}_2 + y\text{H}_2\text{O}$ zukommt; ihr versch. chem. Verhalten beruht auf ihrem Dispersionsgrad.

Alphazinnsäure fällt aus Stannisalzlös. durch Alkalilauge oder NH_3 , sowie aus den Lös. zinnsaurer Salze durch Säuren; sie ist lösl. in Säuren zu Stannisalzen, in Alkalilauge zu Stannaten (s. unten) u. bildet eine Gallerte, die glasartig eintrocknet u. allmählich in eine andere Modif. übergeht, nämlich in die

Beta- oder Metazinnsäure; diese entsteht als amorphes, weißes Pulver durch konz. HNO_3 auf Sn (S. 290), sowie beim Kochen von SnCl_4 mit W. (s. unten), unl. in Alkalilauge oder Säuren u. geht beim anhaltenden Kochen mit Alkalilauge, konz. H_2SO_4 oder HCl in die entspr. lösl. Verb. der Alphazinnsäure über; die gegen chem. Angriffe widerständigere Metazinnsäure ist die grobdisperse Modif.; sie bildet mit Säuren oder Basen keine Salze sondern Adsorptionskomplexe, die kolloide Lös. bilden können.

Die zinnsauren Salze oder Stannate leiten sich alle von der unbekanntesten, komplexen Hexaoxyzinnsäure, $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ oder $\text{SnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, ab, die analog der Säure H_2SnCl_6 konstituiert ist; die Annahme von α - u. β -Stannaten ist nicht mehr zutreffend.

Natriumstannat, $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ oder $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, dient in der Kattundruckerei als Beize u. entsteht beim Schmelzen von SnO_2 mit 2 KOH u. Umkrist. der Schmelze.

Stannichlorid, SnCl_4 , Zinnchlorid, entsteht beim Erhitzen von Sn oder SnCl_2 mit Chlor oder Königsw. als rauchende, bei 114° sied. Flüss., beständig gegen konz. H_2SO_4 . Mit wenig W. erstarrt es zu weichen, kristallin. Massen (Zinnbutler) $\text{SnCl}_4 + x\text{H}_2\text{O}$; so erhaltenes $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ dient als Rosiersalz, Physik, Zinnsolution, Zinnkomposition zum Beschweren der Seide u. zum Darst. von Beizen (S. 284).

In mehr W. löst es sich unter Zersetzung, wobei die entstehende Metazinnsäure kolloid gelöst bleibt u. sich beim Kochen der Lös. abscheidet: $\text{SnCl}_4 + 4\text{HOH} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl}$ (s. oben).

Mit HCl bildet Stannichlorid komplexe Stannichlorwasserstoffsäure, H_2SnCl_6 , deren Salz $(\text{HN}_4)_2\text{SnCl}_6$ als Pinksalz Anw. als Beize findet.

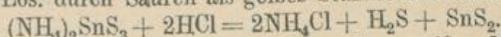
Stannisulfid, SnS_2 , fällt beim Versetzen von Stannisalzlös. mit H_2S als amorphes, gelbes Pulver, unl. in Säuren, lösl. in Ammonium- oder Alkalisulfidlös. zu Sulfostannaten (S. 293), welche beim Abdampfen der Lös. in gelben Krist. erhalten werden.

Krist. Stannisulfid, Mussivgold, goldgelbe, in Salz- u. Salpetersäure unl. Kristallblättchen, erhält man als Sublimat, wenn man amorphes Stannisulfid mit NH_4Cl erhitzt; es dient als Bronze Farbe.

d. Erkennung der Zinnverbindungen.

1. Mit Soda auf Kohle mit dem Lötrohr geschmolzen, liefern sie dehnbare Zinnkörner ohne Beschlag.
2. Zink scheidet aus Zinnsalzlös. bei Gegenwart freier Salzsäure schwammiges, am Zink haftendes Zinn ab.
3. Mit Kobaltsalzlös. befeuchtet in der Oxydationsflamme geglüht, färben sie sich blaugrün unter Bild. von Kobaltostannat, $\text{Co}(\text{SnO}_3)_2$.

4. H_2S fällt aus Stannosalzlös. braunes Stannosulfid, SnS , aus Stannisalzlös. gelbes Stannisulfid, SnS_2 , beide sind lösl. in gelbem Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfostannat: $SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$, u. aus dieser Lös. durch Säuren als gelbes Stannisulfid fällbar:



5. Stannosalze fallen aus Mercurichloridlös. weißes Mercurchlorid, $2HgCl_2 + SnCl_2 = 2HgCl + SnCl_4$, im Überschusse angewendet, feinverteiltes, graues Quecksilber: $2HgCl + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$.

2. Blei oder Plumbum.

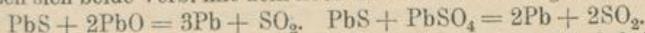
Atomgewicht 207,1 = Pb. Im Altertum bekannt.

Vork. Selten gediegen, verbreitet als Bleiglanz, PbS (Galenit).

Seltener als Weißbleierz (Cerussit), $PbCO_3$, Gelbbleierz $PbMoO_4$, Rotbleierz, $PbCrO_4$, Grünbleierz, $Pb_3(PO_4)_2$, Vitriolbleierz, $PbSO_4$ (Anglesit), Bournonit, $(PbCu)SbS_3$ (S. 232), Kupferbleiglanz, $2PbS + Cu_2S$.

Darst. 1. Durch die Niederschlagsarbeit, nur noch selten, indem man Bleiglanz mit Eisenabfällen schmilzt: $PbS + Fe = Pb + FeS$.

2. Durch den Röst-Reaktionsprozeß. Bleiglanz wird zuerst vorsichtig geröstet, wobei er zum Teil Bleioxyd u. Bleisulfat bildet: $PbS + 3O = PbO + SO_2$. $PbS + 4O = PbSO_4$; schließt man dann den Luftzutritt ab, so setzen sich beide Verb. mit dem noch unveränderten Bleiglanz zu Blei um:



3. Durch den Röst-Reduktionsprozeß, der statt 2 bei silicat-haltigen Bleierzen, bzw. unter Zusatz von SiO_2 , Anw. findet; hierbei entsteht beim Rösten neben PbO auch Bleisilicat, indem die Kieselsäure das gebildete $PbSO_4$ zersetzt; hierauf wird in Hochöfen mit Kohle u. Eisenoxyd enthaltenden Zuschlägen erhitzt, wobei zuerst Ferrosilicat u. PbO entsteht, welches durch die glühende Kohle reduziert wird, während die Fremdmetalle u. das Ferrosilicat in die ständig abfließende Schlacke gehen.

4. Durch den Reduktionsprozeß wird das bei der Treibarbeit (s. Silber S. 274) aus Werkblei erhaltene Bleioxyd durch Glühen mit Kohle wieder in Werkblei übergeführt.

5. Reines Blei erhält man aus dem noch 2–3 Proz. fremde Metalle enthaltenden Werkblei durch oxydierendes Schmelzen bei niedriger Temp.; hierbei sammeln sich die fremden Metalle als Oxyde (Krätze) auf dem geschmolzenen Blei. Auch Elektrolytblei wird dargestellt, s. S. 271, 1.

Eigensch. Bläulichgraues, glänzendes Metall, sehr weich u. dehnbar, vom spezif. Gew. 11,4, bei 328° schm., beim langsamen Erstarren u. beim Liegen an Luft sich mit einer dünnen Schicht von Bleioxyd (PbO , Bleiasche) überziehend, bei 1520° siedet es u. verbrennt bei Luftzutritt zu PbO , das als gelbes Pulver (Bleiglätte) durch Oxydation von geschmolzenem Blei an der Luft (bei der Treibarbeit, s. oben) entsteht u. beim stärkeren Erhitzen des Bleis in scharlachrotes Bleitetroxyd, Pb_3O_4 (Mennige, Minium) übergeht, das über 400° wieder zerfällt: $Pb_3O_4 = 3PbO + O$.

Unter großem Druck wird Pb bei gew. Temp. flüssig u. so bequem zu Bleiröhren verarbeitet.

Blei wird kompakt von H_2SO_4 oder HCl nicht angegriffen, weil das entstehende unl. Plumbosulfat oder Plumbochlorid das darunter befindliche Blei schützt; gepulvert wird es von heißer H_2SO_4 unter Entw. von SO_2 in unl. weißes Plumbosulfat, $PbSO_4$, verwandelt u. von heißer HCl unter Entw. von H in unl. weißes Plumbochlorid, $PbCl_2$, lösl. in viel kaltem W.

HNO_3 löst es leicht zu Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, u. bei Luftzutritt lösen es selbst schwache org. Säuren, z. B. Essigsäure, unter Bild. giftiger org. Plumbosalze, weshalb es nicht zu Küchengeräten dienen darf.

W. zersetzt es bei Weißglut unter Bild. von PbO , in Berührung mit lufthaltigem W. oder feuchter Luft überzieht es sich mit weißem Plumbohydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, wenig lösl. in W.

Trotzdem ist die Anw. von Bleiröhren zu Wasserleitungen möglich, wenn das W. genügend Sulfate u. Carbonate enthält, denn dann bildet sich in den Bleiröhren ein schützender, unl. Überzug von Plumbosulfat, PbSO_4 , bzw. von weißem bas. Plumbocarbonat, $x\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$; letzteres bildet fabrikmäßig erzeugt die Malerfarbe Bleiweiß.

Zweiwertig tritt Blei in den Plumboverb. auf, die meist isomorph mit den entspr. Verb. der Erdalkalimetalle sind; vierwertig bildet es die Plumbi-verb., die als Salze unbeständig sind; alle Bleiverb. sind giftig.

a. Legierungen des Bleis.

Legierungen mit Zinn sind das Lötmetall (Schnellot), das Orgelpfeifen- u. Zinnsoldatenmetall, das Zinngeschirr (S. 291).

Rosesches u. Woodsches Metall s. S. 241. Hartblei enthält 8—10 Proz. Antimon, Lettermetall 20 Proz. Antimon, Schrotblei bis 1 Proz. Arsen.

b. Verbindungen des zweiwertigen Bleis.

Plumboxyd, PbO , Bleioxyd, findet sich als Bleiocker u. wird durch Verbrennen von Blei, bzw. durch Erhitzen von Plumbocarbonat oder Plumbonitrat dargestellt. Wird dabei Schmelzen vermieden, so bildet es ein gelbes, amorphes Pulver (Massicot); geschmolzenes Bleioxyd (Bleiglätte) bildet rasch erkaltet ein kristallin., hellgelbes Pulver (Silberglätte), langsam erkaltet ein kristallin., rotgelbes Pulver (Goldglätte), bei 900° schm.

*Lithargyrum, Plumbum oxydatum, ist fein zerriebene Bleiglätte.

Längere Zeit an der Luft auf etwa 350° erhitzt geht PbO in rotes Pb_2O_4 (Mennige, S. 293) über, das stärker erhitzt wieder in $3\text{PbO} + \text{O}$ zerfällt.

Plumbohydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, entsteht als weißer, in W. mit alkal. Reaktion etwas lösl. Niederschlag aus Bleisalzlös. mit Alkalilauge oder NH_3 , u. zerfällt erhitzt in $\text{H}_2\text{O} + \text{PbO}$. Plumbooxyd u. Plumbohydroxyd geben mit Säuren Plumbosalze u. lösen sich in überschüssiger Alkalilauge zu Alkaliplumbiten, z. B. K_2PbO_2 ; es verhält sich also $\text{Pb}(\text{OH})_2$ gegen starke Basen wie eine schwache Säure u. kann als Bleiige Säure betrachtet werden; die Lös. ziehen an der Luft CO_2 an u. bilden damit bas. Plumbocarbonate (s. S. 295).

Plumbochlorid, PbCl_2 , findet sich als Hornblei, $\text{PbCl}_2 + \text{PbCO}_3$, u. entsteht aus Bleisalzlös. mit HCl oder Chloridlös. als weißer Niederschlag, wenig lösl. in kaltem, lösl. in kochendem W., beim Erkalten der Lös. auskrist.

Basische Bleichloride, $\text{PbCl}_2 + x\text{PbO}$, bilden die Malerfarbe Kasseler gelb.

Plumbojodid, PbJ_2 , fällt aus Plumbosalzlös. mit KJ als gelbes Pulver, in 200 T. kochendem W. lösl., beim Erkalten der Lös. krist.

Plumbosulfat, PbSO_4 , findet sich als Vitriolbleierz, isomorph dem Bariumsulfat, entsteht beim Entladen der Bleiakumulatoren an beiden Elektroden u. beim Versetzen von Plumbosalzlös. mit H_2SO_4 oder lösl. Sulfaten als weißer, kristallin. Niederschlag, unl. in Säuren, außer in konz. H_2SO_4 .

Plumbosilicat bildet einen Hauptbestandteil des Flint- u. Kristallglases u. der Glasur der gew. Töpferware (S. 286).

Plumbosulfid, PbS , findet sich als Bleiglanz (Galenit) in regulären Krist. u. enthält stets isomorphes Ag_2S . Darst. von amorphem PbS s. S. 296, 3.

Plumbocarbonat, PbCO_3 , findet sich als Weißbleierz (isomorph dem Aragonit, S. 259) u. im Hornblei; man erhält es als amorphes, weißes Pulver beim Fällen von Plumbosalzlös. mit Ammoniumcarbonat.

Basische Plumbocarbonate, $x\text{PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$, Bild. s. Blei, fallen je nach Temp. u. Konz. der Lös. versch. zusammengesetzt als amorphe, weiße Pulver aus Plumbosalzlös. mit Alkalicarbonaten. Bas. Bleicarbonat, $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$, bildet die Farbe Bleiweiß, Kremserweiß, *Cerussa, Plumbum carbonicum, Plumb. hydricocarbonicum, die durch Einw. von CO_2 auf bas. Bleiacetat nach versch. Verfahren dargestellt wird.

1. Französ. Verfahren. Man leitet CO_2 in bas. Bleiacetatlös., wodurch Bleiweiß ausfällt; die entstehende Lös. von neutralem Bleiacetat wird wieder in bas. Bleiacetatlös. verwandelt, indem man in ihr PbO auflöst.

2. Holländ. Verfahren. Bleiplatten werden mit Essig in Töpfen in Pferdemist eingegraben. Durch die Mistgärung erfolgt Temperaturerhöhung u. der Essig bildet unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs bas. Bleiacetatlös., aus der das aus dem Miste entstehende CO_2 Bleiweiß fällt.

c. Verbindungen des vierwertigen Bleis.

Plumbioxyd, PbO_2 , Bleidioxyd, ist das theoret. Anhydrid der Ortho- u. Metableisäure: $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PbO}_4$; $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PbO}_3$ (s. unten).

Es entsteht beim Laden der Bleiakumulatoren aus deren Bleisulfat; man erhält es durch Fällen von Plumbosalzlös. mit Alkalihypochloritlös. oder durch Einw. von heißer HNO_3 auf Mennige: $\text{Pb}_3\text{O}_4 (= 2\text{PbO} + \text{PbO}_2)$, wobei sich PbO als Bleinitrat löst u. PbO_2 zurückbleibt: $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 = \text{PbO}_2 + 2\text{Pb(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; setzt man dabei reduz. Stoffe, z. B. Zucker, Oxalsäure zu, so geht auch PbO_2 in PbO über, welches sich in HNO_3 löst.

Es bildet ein braunes, amorphes Pulver, unl. in W., wirkt stark oxydierend (S. 171) u. zerfällt erhitzt in PbO u. O ; in kalter HCl löst es sich zu gelbem Plumbichlorid, in heißer HCl unter Cl -Entw. zu Plumbochlorid, in konz. H_2SO_4 unter O -Entw. zu Plumbosulfat: $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$; $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$; in Alkalilauge löst es sich zu Alkalimetaplumbat: $\text{PbO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{PbO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Orthobleisäure, Pb(OH)_4 , Plumbihydroxyd, ist nur in ihren Salzen, den Orthoplumbaten, bekannt.

Calciumorthoplumbat, Ca_2PbO_4 , entsteht beim Glühen von CaCO_3 oder CaO mit Bleioxyd bei Luftzutritt, als gelbrote Masse, die zur Darst. von O u. der Reichszündhölzer dient (S. 159 u. 210).

Plumboorthoplumbat, $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$ oder Pb_3O_4 , Mennige, Bleimennige, *Minium, Plumbum hyperoxydatum rubrum, Darst. S. 293, ist ein scharlachrotes, kristallin. Pulver, welches als Farbe u. zur Darst. von Kitten dient; gegen Säuren verhält es sich wie ein Gemisch von $2\text{PbO} + \text{PbO}_2$ (s. dieses).

Metableisäure, H_2PbO_3 , setzt sich als blauschwarze, kristallin. Masse bei der Elektrolyse von alkalischer Bleisatzlös. am positiven Pole ab.

Kaliummetaplumbat, $\text{K}_2\text{PbO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht in farblosen Krist. beim vorsichtigen Verdampfen einer Lös. von PbO_2 (s. dieses) in Kalilauge; die wäss. Lös. gibt mit vielen Metallsatzlös. Niederschläge von Metaplumbaten.

Plumbometaplumbat, $\text{Pb(PbO}_3)$, fällt aus Lös. des Bleioxyds in Alkalilauge durch Natriumhypochloritlös. als rotgelbes Pulver.

Plumbichlorid, PbCl_4 . Beim Lösen von PbO_2 in eiskalter HCl u. Versetzen der Lös. mit NH_4Cl scheidet sich $\text{PbCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ in gelben Krist. ab; durch H_2SO_4 wird daraus PbCl_4 als gelbe unbeständige Flüss. frei.

Plumbisulfat, $\text{Pb(SO}_4)_2$, isomer dem Plumbopersulfat (S. 179), entsteht bei der Elektrolyse von H_2SO_4 durch Bleielektroden u. ist ein gelbweißes, krist. Pulver, mit W. sich in $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ spaltend (s. Bleiakкумуляtor S. 133).

d. Erkennung der Bleiverbindungen.

1. Sie färben die nichtleuchtende Flamme fahlblau; das Spektrum zeigt charakt. Linien in seinem grünen Teil.

2. Mit Soda auf Kohle geglüht, liefern sie dehnbare Bleikörnchen, nebst einem gelben Beschlag von Plumboxyd, PbO .

3. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lös. schwarzes, amorphes Plumbosulfid, PbS , unlösl. in Alkalisulfiden u. verd. Säuren.

4. Alkalilauge fällt weißes Plumbohydroxyd, $Pb(OH)_2$, lösl. im Überschusse des Fällungsmittels zu Alkaliplumbit, z. B. K_2PbO_2 .

5. H_2SO_4 fällt weißes Plumbosulfat, $PbSO_4$, lösl. in Alkalilauge (S. 262₂).

6. Zink oder Eisen fallen Blei aus seinen Lös. schwammig oder in grauen Kristallblättchen, oft auch als schön verzweigte Gebilde (Bleibaum).

3. Germanium.

Atomgewicht 72,5 = Ge. Entdeckt von Winkler 1885.

Findet sich nur gebunden, im Argyrodit, $Ag_2S + Ag_2GeS_3$, im Canfieldit, in Spuren im Samarskit, Frankelit, Euxenit (S. 288).

Es entsteht durch Reduktion seines Oxyds in H als sprödes, grauweißes, oktaedr. Metall vom spezif. Gew. 5,5, bei 960° schm. u. dann bei Luftzutritt zu GeO_2 verbrennend; es ist unl. in HCl , H_2SO_4 oder HNO_3 verwandelt es in weißes unl. Germanioxyd, GeO_2 , bzw. kolloides Germanihydroxyd $Ge(OH)_4$ von den Eigensch. der Metazinnsäure (S. 292).

Zweiwertig bildet es die Germanoverb., z. B. chem. indifferentes graues Germanooxyd, GeO , graues kristallin. Germanosulfid, GeS (s. unten).

Vierwertig bildet es die Germaniverb., z. B. gasförm. Germaniwasserstoff, GeH_4 , flüss. Germanichlorid, $GeCl_4$, flüss. Germanichloroform, $GeHCl_3$, festes Germanioxyd, GeO_2 u. Germanisulfid, GeS_2 .

Seine Verb. geben keine Flammenfärbung, aber im Induktionsfunken ein Spektrum, aus einer blauen u. einer violetten Linie bestehend.

H_2S fällt aus der Lös. der Germanoverb. rotbraunes Germanosulfid, GeS , schwerl. in Säuren, aus der Lös. der Germaniverb. weißes amorphes Germanisulfid, GeS_2 , schwerl. in Säuren, das beim Waschen mit W. in kolloide Lös. geht u. analog dem Stannisulfid, mit Alkalisulfiden lösl. Alkalisulfogermanate, z. B. K_2GeS_3 , bildet.

4. Titan.

Atomgewicht 48,1 = Ti. Entdeckt von Gregor 1789.

Es findet sich nur gebunden, hauptsächlich als Anatas, Rutil u. Brookit, TiO_2 , welche sich nur durch Kristallform unterscheiden, als Titaneisenerz, $FeTiO_3$ (Ilmenit, Menaccanit), ferner im Äschinit, Euxenit, Örstedit, in geringer Menge in fast allen Silicatmineralien, in der Ackererde u. in vielen Eisenerzen, weshalb techn. Eisen u. Hochofenschlacken meist Titanverb. enthalten.

Titan wird durch Erhitzen von Titanichlorid, $TiCl_4$, mit Natrium erhalten als glänzendes, kristallin., sehr sprödes u. hartes Metall, vom spezif. Gew. 4,5, gegen 2000° schm. u. dann bei Luftzutritt verbrennend zu Titanioxyd, TiO_2 .

Titan ist lösl. in Säuren zu Titanosalzen, bildet beim Glühen an der Luft Titanitrid, TiN , das von W. zerlegt wird: $2TiN + 3HOH = 2NH_3 + Ti_2O_3$; Titanearbid, TiC findet Anw. zu feuerfesten Gefäßen.

Titansäure, H_4TiO_4 , u. Metatitansäure, H_2TiO_3 , fallen aus den entspr. Titanosalzen beim längeren Kochen mit W. als amorphe, weiße Pulver, erhitzt Titanioxyd gebend; mit Säuren bilden sie Salze, z. B. Titansulfat, $Ti(SO_4)_2$, mit Basen Titanate, z. B. Na_4TiO_4 , bzw. Na_2TiO_3 .

Titanoxyde. Farbloses Titanioxyd, TiO_2 , amorph u. in drei Kristallformen auftretend (s. Vork.) ist nur lösl. in HF zu kristallin. weißem TiF_4 ; gelbes Titanooxyd, TiO , u. Titansesquioxyd, Ti_2O_3 , lösen sich in Säuren zu braunen oder schwarzen Titanosalzen, z. B. $TiCl_3$, bzw. zu grünen oder violetten Titansesquisalzen, z. B. $TiCl_3$, $Ti_2(SO_4)_3$, die starke Reduktionsmittel sind; orangefarbenes Titantrioxyd, TiO_3 , fällt beim Versetzen einer Lös. von TiO_2 in H_2SO_4 mit Wasserstoffperoxyd (Nachweis von Titanverb., bzw. von H_2O_2 , s. S. 168). Titansulfide sind lösl. in Wasser.

Titanverb. dienen in der Färberei, Titanioxyd als Emailzusatz (Titanweiß), als Zusatz zum Quarzglas (S. 255) u. in der Porzellanmalerei.

5. Zirkonium.

Atomgewicht 90,6 = Zr. Entdeckt von Berzelius 1827.

Es findet sich nur gebunden, namentlich im Zirkon, $ZrSiO_4$ (gefärbt als Hyazinth u. Jargon), ferner im Wöhlerit (S. 300) u. Örstedit, $ZrTiO_4$.

Es wird aus Kaliumzirkonfluorid, K_2ZrF_6 , durch Erhitzen mit K als amorphes, schwarzes Pulver erhalten, das nach dem Schmelzen glänzende, spröde, kristallin. Massen bildet, vom spez. Gew. 6,4, gegen 1700° schm. u. dann bei Luftzutritt zu ZrO_2 verbrennend; es ist nur in HF u. Königsw. zu den entspr. Haliden lösl. u. gibt in Chlor geglüht Zirkonichlorid, $ZrCl_4$. Zirkoncarbide, ZrC , dient als Schleif- u. Glasschneidemittel u. zu feuerfesten Gefäßen.

Metazirkonhydroxyd, H_2ZrO_3 , Metazirkonsäure, das einzige bekannte Zirkonhydroxyd, fällt durch NH_3 aus $ZrCl_4$ -Lös. als weiße, voluminöse Masse, die sich wie H_2TiO_3 verhält u. geglüht ZrO_2 bildet.

Zirkondioxyd, ZrO_2 , Zirkonerde, löst sich nur in heißer H_2SO_4 zu Zirkonsulfat, $Zr(SO_4)_2$, ist unl. in Alkalilauge, gibt beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden Zirkonate, z. B. K_2ZrO_4 , welche sich von der frei unbekanntenen Zirkonsäure, H_2ZrO_4 , ableiten.

Es glüht beim Erhitzen intensiv u. dient als Leuchtkörper (Zirkonscheibchen) für die Knallgasflamme (S. 163), sowie als Bestandteil der Stifte der Nernstlampen, zur Darst. von feuerfesten Gefäßen u. als Zusatz zum Quarzglas (Zirkonglas, Siloxydglas, S. 235), ferner zur Darst. von widerstandsfähigem Email u. als strahlenundurchlässiges Füllmittel (Kontrastin) in der Röntgenphotographie.

Die sauren Lös. der Zirkonverb. bräunen Kurkumapapier wie Borsäure (S. 225). Zirkonsulfide sind in W. löslich.

6. Thorium.

Atomgewicht 232,4 = Th. Entdeckt von Berzelius 1828.

Es findet sich nur gebunden, namentlich im Thorit, $ThSiO_4$, im Thorianit, $ThO_2 + UO_2$, im Monazit u. Äschinit (S. 289), ferner neben den seltenen Erdmetallen in vielen der S. 288 erwähnten Mineralien.

Infolge des freiwilligen Zerfalls des Thors in Radioelemente (s. Tabelle S. 143) zeigen alle Thormineralien u. Thorverb. radioakt. Eigensch.

Thorium wird wie Titan, als schwarzes, amorphes Pulver, erhalten, das nach dem Schmelzen grauweiße, kristallin. spröde Massen bildet, vom spez. Gew. 11° gegen 1800° schmelz. u. dann bei Luftzutritt zu Thoriumdioxyd, ThO_2 , verbrennend; es ist lösl. in konz. Säuren zu den entspr. Thorisalzen.

Thoriumoxyd, ThO_2 , das einzige Oxyd, u. Thoriumhydroxyd, $Th(OH)_4$, sind unl. in Basen, lösl. in Säuren zu den entspr. Salzen, z. B. $Th(NO_3)_4$, $Th(SO_4)_2$.

TiO_2 glüht intensiv bei viel niedriger Temp. wie ZrO_2 , namentlich gemengt mit 1 Proz. CeO_2 ; diese Mischung dient zur Darst. der Glühstrümpfe für Auerlicht, die durch Glühen von mit $Th(NO_3)_4$ u. $Ce(NO_2)_3$ imprägnierten Geweben entstehen; diese leicht zerfallenden Gebilde werden haltbar dargestellt, indem man die Gewebe vor dem Glühen in H_2O_2 taucht, wodurch Thoriumsuperoxydhydrat entsteht, das nach dem Glühen nicht wie die Thornitrate ein lockereres Pulver, sondern eine gesinterte Schicht bildet; das hohe Leuchtvermögen beruht darauf, daß die entstehende feste Lös. von CeO_2 in ThO_2 eine nur geringe Wärmestrahlung (auch im ultraroten Spektrum) hat, so daß infolge des geringen Wärmeverlusts die Flamme eine sehr hohe Temp. erreicht.

Thornitrat, $Th(NO_3)_4$, wird aus Monazitsand dargestellt; die aus demselben nach S. 288 erhaltenen Oxalate der seltenen Erdmetalle u. des Thors geben an gesätt. Ammoniumoxalatlös. nur Thoroxalat ab, das geglüht u. dann in Nitrat verwandelt wird; aus den zurückbleibenden unl. Oxalaten werden durch Glühen die Oxyde der seltenen Erdmetalle gewonnen.

Elemente u. Verbindungen der Wismutgruppe.

Wismut. Vanadium. Niobium. Tantal.

Die Elemente treten in ihren Verb. vorwiegend dreiwertig u. fünfwertig auf u. schließen sich in diesen Verb. ihrem chem. Verhalten nach

der Stickstoffgruppe an (S. 191); W. zersetzen sie erst bei Weißglut, in Säuren außer in HCl, lösen sich Wismut u. Vanadium, nur in HF u. Königsw. Niobium u. Tantal.

An der Luft erhitzt verbrennen sie zu Pentoxyden, z. B. V_2O_5 , Nb_2O_5 (Wismut zu Bi_2O_3), welche nur mit starken Basen Salze bilden.

Auch Nitride, z. B. VN, Karbide, z. B. VC, u. Hydride, z. B. BiH_3 , sind von einigen dieser Elemente bekannt.

Die Verb. des Niobiums u. Tantals werden durch H_2S weder aus ihren sauren, noch aus ihren neutralen Lös. als Sulfide gefällt.

1. Wismut oder Bismutum.

Atomgewicht 209 = Bi. Im Altertum bekannt.

Vork. Hauptsächlich gediegen, seltener als Oxyd u. Sulfid.

Als Wismutocker, Bi_2O_3 , Wismutglanz (Bismutit), Bi_2S_3 , Kiesewismut, $Bi_4(SiO_4)_3$; selten als Tetradymit, $Bi_2Te_3 + Bi_2S_3$.

Darst. Durch Ausschmelzen aus dem begleitenden Gestein; aus den Erzen durch Rösten u. Reduzieren des entstandenen Wismutoxyds mit C.

Eigensch. Rötlichweiße, spröde, kristallin. Massen, beim langsamen Erstarren aus Rhomboedern (isomorph mit As u. Sb) bestehend, vom spez. Gew. 9,8 gegen 270° schmelz.; gegen 1500° sied., bzw. zu gelbem, amorphen Wismuttrioxyd, Bi_2O_3 , verbrennend; es ist der schlechteste Wärmeleiter unter den Metallen u. dehnt sich beim Erkalten aus.

Mit Halogenen verbindet es sich beim Erwärmen, z. B. mit Cl zu kristallin. Wismuttrichlorid, $BiCl_3$; in HCl oder verd. H_2SO_4 ist es unl.; in kalter HNO_3 löst es sich unter Entw. von NO zu krist. Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3$, in konz. H_2SO_4 unter Entw. von SO_2 zu Wismutsulfat, $Bi_2(SO_4)_3$; die Salze des Bi werden von viel W. aus ihren Lös. als bas. Salze abgeschieden, z. B. als $Bi(OH)(SO_4)$, von denen das Wismutsubnitrat med. Anw. findet (s. unten).

a. Legierungen des Wismuts.

Sie zeigen leichte Schmelzbarkeit u. dienen daher zu Klischees, elekt. Sicherungen usw. Rosches Metall (Sn.Pb.Bi) schmilzt bei 94° , Woodsches u. Lipowitzches Metall (Sn.Pb.Bi.Cd) bei 70° u. 60° , Newtons Metall (Bi.Pb.Sn) bei 95° . Mit Sb verlötet dient Bi zu Thermosäulen, in denen beim Erwärmen ein elekt. Strom dadurch entsteht, daß die Zahl der freien, neg. Elektronen im Sb größer ist, wie in Bi u. anderen Metallen.

b. Verbindungen des Wismuts.

Wismutmonoxyd, BiO , fällt aus Wismutsalzlös. durch alkal. Lös. von $SnCl_2$ als braunschwarzes Pulver, trocken an der Luft verglimmend; es ist vielleicht ein Gemenge von $Bi_2O_3 + 2Bi$.

Wismuttrioxyd, Bi_2O_3 , entsteht durch Verbrennen von Bi oder Glühen von dessen Nitrat, Hydroxyd, Pentoxyd als gelbes, in W. u. Alkalilaugen unl. amorphes Pulver, nach dem Schmelzen krist., lösl. in Säuren zu entspr. Salzen.

Wismuthydroxyd, $Bi(OH)_3$, fällt aus Wismutsalzlös. durch Alkalilauge als amorphes, in W. u. Alkalilaugen unlösl. Pulver (s. Wismutsalze), bei 100° in

Metawismuthydroxyd, $HBiO_2$ oder $BiO(OH)$ übergehend, welches getrocknet eine weiße, amorphe Masse bildet: $H_2BiO_3 = H_2O + HBiO_2$.

Wismuttetroxyd, Bi_2O_4 , entsteht durch längere Einw. von Salpetersäure auf Wismutpentoxyd als gelbrotes, chem. indifferentes Pulver.

Wismutpentoxyd, Bi_2O_5 , Wismutsäureanhydrid, erhält man durch

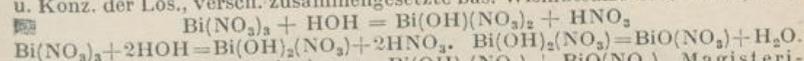
Erhitzen von Metawismutsäure als braunes Pulver, welches sich gegen Säuren wie ein Dioxyd verhält; daher sind ihm entspr. Salze nicht bekannt.

Wismutsäure, H_2BiO_4 oder $BiO(OH)_3$, analog der Phosphorsäure, ist nicht bekannt, hingegen die der Metaphosphorsäure analoge

Metawismutsäure, $HBiO_3$ oder $BiO_2(OH)$. Beim Einleiten von Cl in Alkalilauge, in welcher Bi_2O_3 suspendiert ist, scheidet sich ein dunkelrotes Pulver ab (Kaliumwismutat) das mit heißer HNO_3 scharlachrote unbeständige Metawismutsäure abspaltet, die sich gegen Säuren wie ein Dioxyd verhält.

Wismutsalze. Abweichend von den analogen Verb. der Stickstoffgruppe, besitzen Bi_2O_3 u. $Bi(OH)_3$ nur noch bas. Eigensch. u. sind daher unl. in Alkalilaugen; durch Lösen in Säuren u. Abdampfen zur Krist. erhält man Wismutsalze, z. B. Wismutnitrat, Bismutum nitricum $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$.

Basische Wismutsalze. Die Salze des Wismuts sind in wenig W. lösl., werden aber, wie die des Antimons, durch viele W. zersetzt, indem sich, je nach Temp. u. Konz. der Lös., versch. zusammengesetzte bas. Wismutsalze abscheiden, z. B.



*Bismutum subnitricum, $Bi(OH)_2(NO_3) + BiO(NO_3)$, Magisterium Bismuti, ist ein mikrokrist. Pulver, das auch Anw. in der Röntgenphotographie u. als Schminke (Wismut-, Perl-, Schminkeweiß) findet.

Seine Lös. in Alkalilauge, durch Natriumkaliumtartratzusatz bewirkt, dient als Nylander-Almensches Reagenz zum Nachweis von Traubenzucker, der daraus beim Erwärmen schwarzes, pulvriges Bi abscheidet (s. S. 272).

c. Erkennung der Wismutverbindungen.

1. Viel W. fällt aus Wismutsalzlös. weiße bas. Wismutsalze, z. B. $Bi(OH)(NO_3)_2$, lösl. in anorg. Säuren; die Unlöslichkeit in Weinsäure unterscheidet sie von den gleichfalls durch W. fällbaren bas. Antimonsalzen.
2. Schwefelwasserstoff fällt braunschwarzes, in verd. Säuren u. Alkalisulfiden unlösl. Wismutsulfid, Bi_2S_3 .
3. Mit Soda auf Kohle geglüht, geben sie spröde Wismutkörnchen u. gelbbraunen Beschlag von Wismuttrioxyd, Bi_2O_3 .

2. Vanadium.

Atomgewicht 51 = V. Entdeckt von Sefström 1830.

Es findet sich nur gebunden, im Dechenit, $Pb(VO_3)_2$, Vanadinit, $Pb_3(VO_4)_2$, Roscoëlit, $(KAl)SiO_4 + AlVO_4$, Carnotit $KUO_2(VO_4)$ u. oft in der Thomasschlacke. In geringer Menge in vielen Gesteinen u. Ackerböden u. einigen Pflanzen.

Es wird erhalten durch Reduktion seiner Oxyde mit Al (S. 283) als härtestes aller Metalle, ist kristallin., spröde vom spezif. Gew. 5,7, gegen 1800° schm., bzw. zu V_2O_5 verbrennend; seine Legierung mit Eisen (Ferrovanadin) dient als härtender Zusatz zum Stahl. Vanadinsulfid findet sich als Patronit.

Es ist unl. in HCl, lösl. in heißer HNO_3 u. H_2SO_4 zu Vanadylsalzen.
Vanadiumoxyde. Die gelb bis braun gefärbten Oxyde V_2O , VO, V_2O_3 , VO_2 , sind unl. in Basen, lösl. in Säuren; aus diesen Lös. werden durch Abdampfen die entspr. krist. Salze erhalten, z. B. violettes Vanadosulfat, VSO_4 , gelbes Vanadisulfat, $V_2(SO_4)_3$, grünes Vanadochlorid, VCl_2 , rotes Vanadichlorid, VCl_3 , braunes flüss. Vanadtetrachlorid VCl_4 .

Vanadinpentoxyd, V_2O_5 , fälschlich Vanadinsäure genannt, entsteht beim Verbrennen des Vanadiums u. Glühen aller seiner Oxyde als braunes Kristallpulver; es löst sich in Säuren zu gelben Salzen mit dem dreiwert. Radikal Vanadyl VO (entspr. den Radikalen BiO u. SbO) z. B. Vanadylchlorid, $VOCl_2$, Vanadylsulfat $(VO)_2(SO_4)_3$; in Basen löst es sich zu Vanadaten, d. h. zu Salzen der unbeständigen Vanadinsäure, H_3VO_4 u. Metavanadinsäure, HVO_3 .

Mit Gerbsäuren geben Lös. der Vanadate grünschwarze Färbung, mit H_2O_2 rote Pervanadinsäure, HVO_4 .

Vanadiumverb. finden Anw. als oxydierende Kontaktstoffe, Porzellanfarben, Beizen. Vanadinsulfid, V_2S_3 ist lösl. in Säuren u. Alkalisulfiden.

3. Niobium.

Atomgewicht 93,5 = Nb. Entdeckt von Rose 1844.

Es findet sich nur gebunden, fast stets neben Tantal, im Niobit, Kolumbit u. Tantalit, alle $O_2TaFeNbO_3$, ferner im Euxenit u. Yttrotantalit (S. 288), Pyrochlor, einem Cer-Thorniohattitanat, u. Wöhlerit, einem Niob-Zirconsilikat.

Es wird durch Reduktion seiner Oxyde mit C oder Al bei hoher Temp. erhalten u. bildet ein glänzendes graues, sehr hartes Metall, vom spezif. Gew. 12,7, bei 1700° schm. ohne sich zu oxydieren, unl. in Säuren (außer in HF) u. Königsw.

Es bildet die braunen Oxyde NbO u. NbO₂, unl. in Säuren u. Basen, sowie Nb₂O₅, unl. in Säuren, lösl. in Basen zu farblosen Salzen (Niobaten) der unbeständigen Niobsäure, H₃NbO₄.

Salze des Nb sind, außer den durch W. zersetzbaren Haliden der Formel NbX₃ u. NbX₅ u. Doppelsalzen derselben, nicht sicher bekannt.

4. Tantalium.

Atomgewicht 181,5 = Ta. Entdeckt von Berzelius 1824.

Vork. u. Darst. s. Niob. Es ist ein silbergraues, dehnbare Metall, vom spezif. Gew. 16,6, bei 2850° schm., unl. in Säuren (außer in HF) u. in Königsw., geglüht u. gehämmert fast so hart wie Diamant.

Es findet wegen seiner Härte u. Säurebeständigkeit Anw. zu Schreibfedern, Bohrern, Grammophonstiften, Stiften für künstl. Zähne, Elektroden, chirurg. Instrumenten, Faden für Glühlampen, Abdampfschalen, härtender Zusatz zu Stahl usw. Salze sind außer Haliden u. deren Doppelsalzen nicht bekannt.

Tantaloxycide sind TaO₂ u. Ta₂O₅; sie verhalten sich wie die der Niobs u. bilden mit Alkalihydroxyd geschmolzen schwerl., kristallin., durch W. zersetzbare Tantalate, z. B. Na₂TaO₄, der unbeständigen Tantalsäure H₃TaO₄.

Elemente u. Verbindungen der Chromgruppe.

Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran.

Diese Elemente verhalten sich zu den Elementen der Schwefelgruppe ähnlich wie die Elemente der Zinngruppe zu der des Kohlenstoffs u. wie die Elemente der Wismutgruppe zu der des Stickstoffs.

Chrom bildet das Verbindungsglied dieser Gruppe mit der des Eisens u. Aluminiums, denn seine Verb. sind denen beider Elemente ähnlich.

Alle sind luftbeständig u. zersetzen W. erst bei Rotglut; Molybdän u. Wolfram sind unl. in HCl, H₂SO₄, HNO₃, werden aber von letzterer zu unl. Trioxyden oxydiert; die niederen Oxyde sind Basenanhydride, die Trioxyde, außer UO₃, sind Säureanhydride, deren entspr. Säuren den Sulfaten analog konstit. Salze bilden, von denen viele den Alkalisulfaten isomorph sind, z. B. Kaliumchromat, K₂CrO₄, Kaliummolybdat, K₂MoO₄.

Außer normalen Salzen bilden diese Elemente auch Salze, die sich von frei unbekanntem komplexen Isopolysäuren u. Heteropolysäuren ableiten.

An der Luft stark erhitzt verbrennt Molybdän zu weißem MoO₃, Wolfram zu gelbem W₂O₃, Uran zu braunem Uranuranooxyd, U₃O₈ (= 2UO₃ + UO₂), Chrom sehr schwer zu grünem Chromtrioxyd, Cr₂O₃.

Mit C geben sie bei hoher Temp. Carbide, z. B. Wolframcarbid, W₃C₄, das umgeschmolzen sehr hart wird u. als techn. Diamantersatz (Volomit) dient, u. Urancarbid, UC₂, das als Katalysator bei der Synth. von NH₃ aus seinen Elementen dient. Chrom u. Uran bilden auch Nitride, z. B. CrN.

Zweiwertig bilden Chrom, Molybdän, Wolfram Verb., von denen die des Chroms den Verb. der Magnesiumgruppe u. den Ferroverb. nahe stehen, aber unbeständiger sind, z. B. CrCl₂, Mo(OH)₂, WCl₂.

Dreiwertig bilden Chrom u. Molybdän den dreiwertigen Verb. der Eisen- u. Aluminiumgruppe sehr ähnliche Verb., z. B. Cr_2O_3 , MoCl_3 .
 Vierwertig bilden alle 4 Elemente den Elementen der Schwefelgruppe entspr. Verb., z. B. CrO_2 , MoO_2 , WO_2 , UCl_4 .
 Fünfwertig treten nur Molybdän, Wolfram, Uran auf.
 Sechswertig bilden alle 4 Elemente Verb. wie CrO_2Cl_2 , WCl_6 u. namentlich, wie die Elemente der Schwefelgruppe die Trioxyde CrO_3 usw.

1. Chrom.

Atomgewicht 52,1 = Cr. Entdeckt von Vauquelin 1798.

Vork. Nur gebunden, meist als Chromeisenstein, $\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (= $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, daher auch Chromit genannt), seltener als Rotbleierz, PbCrO_4 .

Darst. Chromoxyd wird durch Erhitzen mit Al reduziert; für techn. Zwecke wird direkt ein Chromeisen mit 60 Proz. Chrom aus Chromeisenstein mit C im elekt. Ofen hergestellt.

Eigensch. Silberglänzendes, hartes, auf dem Bruche grobkristallin., luftbeständiges Metall, vom spez. Gew. 6,9, sehr hart, gegen 1500° schm.

Es löst sich in verd. HCl zu weißem Chromochlorid, CrCl_2 , in verd. H_2SO_4 zu grünem Chromisulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, in HNO_3 löst es sich erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen zu grünem Chrominitrat, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$; fast alle Chromverb. sind gefärbt (chroma Farbe).

Nach längerem Liegen an der Luft oder nach kurzem Eintauchen in HNO_3 wird Chrom von verd. HCl oder H_2SO_4 nicht mehr gelöst (passives Chrom), nach dem Erwärmen wird es wieder lösl. (aktives Chrom); diese Passivität scheint durch eine festhaftende Schicht von Sauerstoff bewirkt zu werden.

Zweiwertig bildet Chrom die als Salze farblosen, unbeständigen Chromverb., die begierig O aufnehmen u. dann Chromverb. bilden.

Dreiwertig bildet es die grünen oder violetten Chromverb., welche den Al-Verb. nahe stehen; Chromisulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ bildet violette Alaune, die nebst anderen Chromisalzen zum Beizen u. Gerben dienen.

Sechswertig bildet es krist. rotes Chromtrioxyd, CrO_3 (Chromsäure der Apotheken), ferner gelbe, krist. Chromate, z. B. Kaliumchromat, K_2CrO_4 , u. rote, krist. Polychromate, z. B. Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, die techn. Anw. finden als Oxydationsmittel, zum Lichtdruck, u. wie Chromisalze zum Gerben (Chromleder).

Noch höherwertig bildet Chrom die unbeständigen Überchromsäuren, z. B. blaue $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$, welche aus Chromsäurelös. mit H_2O_2 entstehen (Nachweis von H_2O_2 , s. S. 168,1).

a. Legierungen des Chroms.

Chromeisen (Ferrochrom), eine Legierung mit Eisen, dient als härtender Zusatz zum Stahl (Chromstahl) für Panzerplatten, Geschosse usw.

Ein Zusatz von Chrom macht viele Metalle u. Legierungen widerstandsfähiger gegen Chemikalien u. schwerer schmelzbar (S. 241).

b. Verbindungen des zweiwertigen Chroms.

Chromoxyd, CrO , entsteht beim vorsichtigen Trocknen von $\text{Cr}(\text{OH})_2$ als amorphes, schwarzes Pulver, lösl. in Säuren zu entspr. Chromosalzen.

Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, fällt aus Chromosalzen durch Alkalilauge gelb, amorph, sich rasch oxydierend: $2\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Chromosalze entstehen durch Einw. von Säuren auf Cr, CrO, Cr(OH)₂; da letzteres stärker bas. ist wie Cr(OH)₃, so verbindet es sich auch mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefligersäure u. H₂S. Sie sind meist farblos, oxydieren sich an der Luft zu gefärbten Chromsalzen.

Chromochlorid, CrCl₂, entsteht bei der Einw. von HCl auf Cr (S. 267), sowie durch Erhitzen von violetterm CrCl₃ im H-Strome als weißes, kristallin. Pulver; die blaue, wäss. Lös. nimmt O auf unter Bild. von grünem Chromioxychlorid, Cr₂OCl₄ (Anw. von CrCl₂ zur Best. von O in Gasgemengen); bei Luftabschluß verdampft, scheidet sie blaues, kristallin. CrCl₂ + 6H₂O ab.

c. Verbindungen des dreiwertigen Chroms.

Chromioxyd, Cr₂O₃, Chromsesquioxyd, entsteht in dunkelgrünen Krist., isomorph Al₂O₃ u. Fe₂O₃, beim Leiten von Chromylchloriddämpfen durch eine glühende Röhre: $2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl} + \text{O}$, ferner durch Glühen von Alkalidichromat mit NaCl. Als amorphes, grünes Pulver erhält man es beim Glühen von Cr(OH)₃ oder CrO₃; im Großen als Malerfarbe (Chromgrün, grüner Zinnober) durch Glühen von Alkalidichromaten (S. 304) mit C oder S u. Entfernen der gebildeten Alkalisalze durch W., z. B. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{C} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Es ist unl. in Säuren u. Basen, durch Schmelzen mit KHSO₄ in lösl. Chromisulfat, mit Soda u. Salpeter in lösl. Alkalichromat übergehend.

Chromihydroxyd, Cr(OH)₃, fällt aus Chromisalzlös. durch Alkalilauge oder NH₃ als amorphe, blaugraue Masse, welche sich in starken Säuren zu Chromsalzen löst, aber als schwache Base sich nicht mit schwachen Säuren verbindet. Durch Austritt von W. bildet Cr(OH)₃ die Hydrate CrO(OH) (s. unten) und CrO(OH)₂; letzteres bildet die Farbe Guignetsgrün.

Metachromihydroxyd, HCrO₂ oder CrO(OH), Chromige Säure.

Chromihydroxyd hat auch die Eigensch. einer schwachen Säure u. löst sich daher in überschüssiger Alkalilauge (nicht in NH₃) mit grüner Farbe zu Chromigsauren Salzen oder Chromiten, z. B. Cr(OH)₃ + KOH = 2H₂O + KCrO₂ (Kaliumchromit); dieselben entsprechen den Aluminaten (S. 284) u. werden beim vorsichtigen Abdampfen der Lös. in Krist. erhalten, beim Kochen derselben aber zersetzt, unter Abscheidung von blaugrauem, amorphem CrO(OH) (Trennungsmethode der Cr- u. Al-Verb.); Eisenchromit s. S. 301.

Chromisalze, werden durch Lösen von Cr(OH)₃ in den entspr. Säuren erhalten, ferner beim Erhitzen von Chromtrioxyd, Chromaten u. Polychromaten mit H₂SO₄ oder HCl (s. S. 303), sowie wenn man deren angesäuerte Lös. mit Reduktionsmitteln, z. B. H₂S, SO₂, SnCl₂, erhitzt (s. unten); beim vorsichtigen Abdampfen dieser Lös. werden sie als violette Krist. erhalten u. dienen zur Chromgerberei u. als Beizen in der Färberei.

Chromisulfat, Cr₂(SO₄)₃, ist ein Nebenprodukt bei techn. Oxydationen, namentlich org. Verb., mit Chromaten u. scheidet sich oft in galvan. Chromsäureketten ab; es wird auch durch Einw. SO₂ auf mit H₂SO₄ versetzte Kaliumdichromatlös. u. Abdampfen in violetten Oktaedern als Kaliumchromalaun erhalten: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2 = 2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Chromichlorid, CrCl₃, sublimiert beim Erhitzen von Cr (bzw. von Cr₂O₃ + 3C) in Chlorgas in violetten Blättchen, unl. in W., aber leichtl. mit grüner Farbe durch Zusatz von Spuren CrCl₂ (katalytische Wirkung); beim Verdunsten der Lös. erhält man grüne Krist. CrCl₃ + 6H₂O, die leicht in die isomere blaugraue Verb. übergehen, die in W. violett lösl. ist (s. unten).

Komplexe Chromisalze. Die violette Lös. der Chromisalze wird beim Erhitzen grün u. man erhält beim Abdampfen amorphe, grüne Chromverb., in denen die Säureionen nur teilweise fällbar sind; z. B. gibt violetteres Cr₂(SO₄)₂ die grüne Chromschwefelsäure, in der nur noch ein SO₄-Ion fällbar ist (S. 32): $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + [\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4]\text{SO}_4$.

Löst man die grünen komplexen Salze auf, so wird die Lös. nach einiger Zeit violett u. es scheiden sich beim Verdunsten wieder die violetten Krist. der gewöhnl. Chromisalze aus; komplexe Chromammoniakverb. s. S. 32.

d. Verbindungen des höherwertigen Chroms.

Chromdioxid, CrO_2 , entsteht durch Erhitzen von CrO_3 in O auf 350° , sowie durch Licht auf Dichromate (S. 304), als schwarzes Pulver, über 350° wieder in Cr_2O_3 zerfallend, gegen Säuren sich als Dioxid verhaltend.

Chromtrioxyd, CrO_3 , Chromsäureanhydrid, "Acidum chromicum" der Apotheken, wird aus konz. Kaliumdichromatlös. mit überschüssiger konz. H_2SO_4 erhalten: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, wobei es sich nach dem Erkalten ausscheidet. Darst. im großen s. Chromate.

Es bildet braunrote Krist., zerfließlich, leichtl. in W. zu unbeständiger Chromsäure, H_2CrO_4 , erhitzt schmelz. u. bei 250° grünes Chromioxyd gebend: $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$; es wirkt stark oxydierend u. zerstört daher viele org. Stoffe, so daß man seine Lös. nicht durch Papier filtrieren kann.

Oxydierbare Verb., bzw. Reduktionsmittel, färben die angesäuerte rote Lös. grün durch Bild. von Chromsalzen; mit Wg. betropft, verpufft es unter Bild. von grünem Chromioxyd.

HNO_3 greift es nicht an, HCl löst es unter Entw. von Cl beim Kochen zu Chromchlorid: $\text{CrO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3$; kochende H_2SO_4 löst es unter Entw. von O zu Chromsulfat: $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}$.

Chromylchlorid, Chromoxychlorid CrO_2Cl_2 , (das Chlorid der Chromsäure) entsteht durch Dest. von Chromaten oder Polychromaten mit Kochsalz überschüssiger H_2SO_4 (zur Bindung des H_2O) als rauchende, tiefrote Flüss. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Mit W. zerfällt es: $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HCl}$ (Nachweis von Cl -neben Br - u. J -Verb., da die letzteren keine analogen Verb. geben).

Chromsäure, H_2CrO_4 oder $\text{HO}^-\text{CrO}_2^-\text{OH}$, scheidet sich beim Abkühlen der wäss. Lös. von CrO_3 in roten Nadeln ab, die über 0° wieder zerfallen; beim Abdampfen der wäss. Lös. wird daher stets nur CrO_3 erhalten.

Chromsaure Salze oder Chromate erhält man durch Schmelzen aller Chromverb. mit Hydroxyden, Oxyden, Carbonaten der Metalle u. mit einem Oxydationsmittel als gelbe, kristallin. Massen.

Bei techn. Oxydationen (z. B. bei der Anilindarst.) als Nebenprodukte erhaltene Chromsalze werden durch Elektrolyse ihrer wäss. Lös. an der Anode wieder in Alkalichromate, bzw. bei Gegenwart von Säuren in Chromsäurelös. übergeführt, wobei letztere Lös. wieder Anw. zur Oxydation findet.

Saure Chromate oder Bichromate z. B. KHCrO_4 , sind unbekannt; Chromate der Schwermetalle u. des Bariums sind in W. unl.; die wäss. Lös. der Chromate reagieren alkalisch (S. 84); mit Säuren erhitzt, verhalten sie sich wie CrO_3 , da dieses dabei zuerst entsteht; u. ebenso gegen Reduktionsmittel; Chromate der Schwermetalle zerfallen erhitzt in Metalloxyde u. O, z. B. $2\text{PbCrO}_4 = 2\text{PbO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$.

Natriumchromat, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, Darst. wie K_2CrO_4 , gelbe, zerfließliche Krist., isomorph dem Natriumsulfat, krist. aus seiner wäss. Lös. unter 18° ; über 18° krist. $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, bei 30° krist. es wasserfrei.

Kaliumchromat, K_2CrO_4 , gelbes chromsaures Kalium, wird durch Versetzen von Kaliumdichromatlös. mit Kalilauge u. Abdampfen erhalten: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; es bildet leichtl. gelbe, rhombische Krist., isomorph dem Kaliumsulfat u. Kaliummanganat.

Bleichromat, PbCrO_4 , findet sich als Rotbleierz, fällt aus Bleisalzlös. durch Kaliumchromat als gelber Niederschlag u. bildet die Malerfarben Chrom-, Pariser-, Leipziger-, Hamburgergelb; in der Glühhitze zersetzt es sich unter O-Entw. (s. oben) u. oxydiert alle organ. Verb., weshalb es zu deren Verbrennung bei der chem. Analyse dient. In überschüssiger Alkalilauge löst es sich, mit wenig Alkalilauge erwärmt bildet es rotes bas. Bleichromat, $\text{PbO} + \text{PbCrO}_4$ (Chromrot, -orange, -zinner, -karmin).

Bariumchromat, BaCrO_4 , Barytgelb, Ultramarinegelb, Steinbühlergelb u. Zinkchromat, ZnCrO_4 , Zinkgelb, Zinkchromgelb sind Malerfarben.

Polychromsäuren, $\text{H}_2\text{CrO}_4 + x\text{CrO}_3$, durch Austritt von H_2O -Mol. aus

mehreren Chromsäuremol. entstanden, z. B. $2\text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Dichrom- oder Pyrochromsäure), $3\text{H}_2\text{CrO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ (Trichromsäure), sind nur in ihren Salzen bekannt, da sie daraus durch verd. überschüssige Säuren freigemacht, sofort als Chromsäure, H_2CrO_4 , in Lös. gehen.

Polychromsaure Salze oder Polychromate bilden rote Krist. u. entstehen aus Chromatlös. mit den entspr. Mengen verd. kalter Säuren (s. unten), z. B. $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Natriumdichromat, nicht Natriumbichromat S. 303); gegen heiße Säuren verhalten sie sich wie CrO_3 (Anw. zur Darst. von O u. Cl, s. S. 303), durch Basen werden sie wieder in gelbe Chromate verwandelt, gegläht entwickeln sie O, z. B. $2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$.

Polychromatlös. werden wie solche von CrO_3 zu Chromiverb. reduziert, Mischungen mit Gummi oder Leim werden schon im Lichte reduziert u. die an den belichteten Stellen entstandenen Chromiverb. machen hier den Gummi oder Leim unl. in W. (Anw. zum Licht-, Gummi-, Pigmentdruck).

Die Chromgerberei beruht darauf, daß in mit Natriumdichromat getränkten Häuten durch Reduktionsmittel Chromiverb. entstehen, welche unl. Kolloidverb. bilden, weshalb man auch direkt mit Chromsalzen gerben kann.

Natriumdichromat, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dient zur Darst. aller anderen Chromverb.; Chromeisenstein wird mit CaO bei Luftzufuhr gegläht; $2\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{CaO} + 7\text{O} = 4\text{CaCrO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, das entstandene Calciumchromat in Sodalös. als Natriumchromat gelöst u. die Lös. mit der entspr. Menge H_2SO_4 versetzt (Prozeß s. oben), worauf sich aus der heißen Lös. wasserfreies Natriumsulfat u. beim Abdampfen Natriumdichromat in triklinen, roten, in wenig W. lösl. Krist. abscheidet.

Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (nicht-bichromat), rotes chromsaureres Kalium, *Kalium dichromicum. Versetzt man eine ges. Lös. von Kaliumchromat mit der entspr. Menge H_2SO_4 (s. CrO_3), so scheidet sich beim Erkalten Kaliumdichromat ab; im großen erhält man es durch Umsetzen von Natriumdichromatlös. mit KCl-Lös., worauf beim Abdampfen zuerst NaCl auskrist. u. dann erst $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in roten, triklinen Krist., lösl. in 10 T. W.

Überchromsäuren, HCrO_5 u. $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_8$, Perchromsäuren; versetzt man CrO_3 -Lös., bzw. angesäuerte Dichromatlös., mit überschüssigem H_2O_2 , so entsteht gelöste, braunrote Überchromsäure: $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_3\text{Cr}_3\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$; ist Chromsäure im Überschuß, so entsteht gelöste tiefblaue Überchromsäure: $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HCrO}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$; beide zerfallen rasch unter O-Entw. in gelöste Chromsäure; frei bekannt sind ihre

Überchromsauren Salze oder Perchromate, welche braune oder violette Krist. bilden u. unter O-Entw. leicht in Dichromate zerfallen.

e. Erkennung der Chromverbindungen.

1. Alle Chromverb. färben Borax- oder Phosphorsalzerlen smaragdgrün. Beim Schmelzen mit Soda u. Salpeter bilden sie gelbes Alkalichromat, dessen mit Essigsäure angesäuerte Lös. die Reaktionen der Chromate gibt.

2. Chromisalze. Aus deren Lös. fällt Alkalilauge, Ammoniak oder Ammoniumsulfid graugrünes Chromhydroxyd, im viel Alkalilauge als Alkalichromit grün lösl., beim Kochen der Lös. wieder ausfallend (S. 302).

3. Chromate. Angesäuerte rote Lös. derselben werden mit Reduktionsmitteln z. B. SO_2 , H_2S , Wg., grün durch Bild. von Chromsalzen, mit H_2O_2 blau durch Bild. von Überchromsäuren. Aus neutraler Lös. fallen Bleisalze gelbes Bleichromat, PbCrO_4 (S. 303), Bariumsalze gelbes Bariumchromat, BaCrO_4 (S. 262,3), Silbersalze rotes Silberchromat, Ag_2CrO_4 .

2. Molybdän.

Atomgewicht 96 = Mo. Entdeckt von Hjelm 1790.

Vork. Nur gebunden, namentlich als Molybdänglanz, MoS_2 , Molybdänit, dem Bleiglanz ähnlich (molybdos bleiähnlich) u. als Gelbbleierz, PbMoO_4 .

Darst. Durch Erhitzen seiner Oxyde mit Al oder mit C im elekt. Ofen.

Eigensch. Weißes, schmiedbares Metall vom spez. Gew. 9,1, gegen 2400° schm. u. bei Luftzutritt dann zu MoO_3 verbrennend, unl. in Säuren, mit konz. H_2SO_4 oder HNO_3 unl. MoO_3 bildend; mit CO verbindet es sich bei hohem Druck u. hoher Temp. zu Mo(CO)_6 , in Chlor erhitzt bildet es krist., grünschwarzes MoCl_4 .
Molybdäneisen (Ferromolybdän), eine Legierung mit Eisen, dient als härtender Zusatz zum Stahl (Molybdänstahl).

a. Verbindungen des Molybdäns.

Molybdänoxyde. Molybdänoxyd, MoO_3 , u. Molybdänesquioxid, Mo_2O_7 , fallen aus den Chloriden durch heiße Alkalilauge als schwarze Pulver; Molybdändioxyd, MoO_2 , entsteht beim Erhitzen von MoO_3 in violetten Prismen; sie sind unl. in Srn, lösl. in Königsw. zu schwarzem MoCl_5 .

Salze dieser drei Oxyde sind außer kristallin. Chloriden nicht bekannt; gelbes Molybdänochlorid, MoCl_2 , rotes Molybdänichlorid, MoCl_3 , braunes Molybdäntetrachlorid, MoCl_4 , entstehen beim Erhitzen von schwarzem Molybdänpentachlorid, MoCl_5 , im Wasserstoff; sie geben mit Alkalilauge Fällungen von schwarzem Molybdänhydroxyd, Mo(OH)_2 , bzw. Molybdänhydroxyd, Mo(OH)_3 .

Molybdäntrioxyd, MoO_3 , Molybdänsäureanhydrid, entsteht beim Erhitzen von Molybdän oder Molybdänglanz an der Luft in weißen Krist., unl. in W. u. Säuren, leichl. in NH_3 u. Ätzalkalien zu Molybdaten (s. unten).

Molybdänsäure, H_2MoO_4 (oder $\text{MoO(OH)}_2 = \text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$), bildet keine Salze, fällt durch HNO_3 aus den Salzen aller Molybdänsäuren in gelben Krist., lösl. in reinem W., beim Trocknen Metamolybdänsäure, $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O})$, beim Glühen MoO_3 bildend.

Molybdänsäure Salze oder Molybdate leiten sich von der Metamolybdänsäure H_2MoO_4 , bzw. von Polymolybdänsäuren ab (s. unten).

Polymolybdänsäuren, $x\text{H}_2\text{MoO}_4 + y\text{MoO}_3$, sind nur als Salze bekannt u. lassen sich, analog andern Isopolysäuren durch Austritt von $y\text{H}_2\text{O}$ -Mol. aus x -Mol. H_2MoO_4 entstanden betrachten (S. 33), z. B. Heptamolybdänsäure, $\text{H}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($7\text{H}_2\text{MoO}_4 - 4\text{HOH}$); das Ammoniumsalz dieser Säure dient gelöst in HNO_3 als Ammoniummolybdat als Reagens (S. 213, 1) u. Fällungsmittel zur quant. Best. der Arsen- u. Phosphorsäure, da sie dieselben sowie deren Verb. aus ihren mit HNO_3 versetzten Lös. als gelbe komplexe Salze ausfallen, z. B. als Ammoniumphosphormolybdat, $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] + 4\text{H}_2\text{O}$, entspr. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 12\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Also auch mit anderen Säuren, z. B. mit Bor-, Kiesel-, Arsen-, Phosphorsäure, bilden x -Mol. H_2MoO_4 unter Austritt von H_2O -Mol. frei bekannte Heteropolysäuren, z. B. Phosphormolybdänsäure, $\text{H}_7\text{Mo}_{12}\text{PO}_{42}$. ($12\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$); diese Säure dient gelöst in verd. HNO_3 als Sonnenscheins Reagens zum Nachweis u. Fallen der Alkalisalze u. Alkaloide.

b. Erkennung der Molybdänverbindungen.

1. Setzt man zur verd. Lös. einer Molybdänverb. in HCl ein Zinkstückchen, so färbt sich die Lös. zuerst blau, durch Bild. von Mo_2O_7 ($= \text{MoO}_2 + 2\text{MoO}_3$), dann grün u. zuletzt braun, durch Bild. von Molybdänesquioxid, Mo_2O_7 .
2. H_2S fällt aus mit HCl versetzten Lös. braunes Molybdänsulfid, MoS_2 , lösl. in Alkalisulfiden usw. zu Sulfomolybdaten, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$.

3. Wolfram.

Atomgewicht 184 = W. Entdeckt von Scheele 1781.

Vork. Nur gebunden in den Salzen der Wolframsäure als Wolframit, FeWO_4 , Tungstein, CaWO_4 (Scheelit, Scheelbleierz), Stolzit, PbWO_4 .

Darst. Durch Erhitzen seiner Oxyde mit C oder Al (S. 283).

Eigensch. Silberweißes, hartes, sprödes Metall, vom spezif. Gew. 18,7, bei 3030° schm. u. dann bei Luftzutritt zu WO_3 verbrennend; es ist unl. in Säuren oder Königsw., HNO_3 oxydiert es zu gelbem, unl. WO_3 ; in Chlor erhitzt bildet es violettes WCl_6 .

Es dient als Faden zu elekt. Glühlampen (Osram-, Wotan-, Wolframlampen), die wegen des geringen Stromverbrauchs als Halbwattlampen alle anderen Fadenlampen verdrängen.

Legiert mit Eisen dient es als Wolframeisen (Ferrowolfram) als härtender Zusatz zum Stahl (Wolframstahl), wodurch dieser auch lange magnetisch bleibt u. nicht wie Kohlenstoffstahl durch Erhitzen enthärtet wird (Rapidadstahl).

a. Verbindungen des Wolframs.

Wolframdioxyd, WO_2 , durch Erhitzen von WO_3 in H erhalten, ist ein braunes Pulver, unl. in Basen, lösl. in HCl zu Wolframtetrachlorid, WCl_4 . Außer krist. Chloriden sind keine Salze des Wolframs bekannt; gelbes WCl_3 , braunes WCl_4 , schwarzes WCl_5 entstehen durch partielle Reduktion von WCl_6 .

Wolframtrioxyd, WO_3 , Wolframsäureanhydrid, entsteht bei der Einw. von HNO_3 auf W, WO_2 , Wolframate u. Wolframerze als gelbes Pulver (Mineralgelb), unl. in Säuren, lösl. in NH_3 u. Alkalilauge zu Wolframat.

Wolframsäure, H_4WO_5 (oder $\text{WO}(\text{OH})_4 = \text{WO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$), fällt durch Säuren aus den Wolframat in weißen Kriställchen, die beim Trocknen in gelbe Metawolframsäure H_2WO_4 , erhitzt in Diwolframsäure $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$, übergehen. Wolframpentoxyd, W_2O_5 (Bild. s. unten b. 1) ist anscheinend die Malerfarbe Wolframblau (Mineralblau, blauer Karmin).

Wolframsäure Salze oder Wolframate leiten sich von der Metawolframsäure, bzw. von Polywolframsäuren ab (s. unten); Natriumwolframat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, dient als Beize u. um Gewebe unentzündbar zu machen, Calciumwolframat, CaWO_4 , dient zur Erk. der Röntgenstrahlen, mit denen es blau fluoresziert (S. 139).

Polywolframsäuren, $x\text{H}_2\text{WO}_4 + y\text{WO}_3$, sind analog den komplexen Isopolymolybdänsäuren nur als Salze bekannt, z. B. Dodekawolframsäure, $\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ ($12\text{H}_2\text{WO}_4 - 7\text{H}_2\text{O}$).

Alkalipolywolframate der Formel $\text{Na}_x(\text{WO}_3)_y$ haben Metallglanz sowie gelbe, rote oder blaue Farbe u. finden Anw. als Wolframbronzen; sie entstehen durch teilweise Reduktion von geschmolzenem Natriumwolframat.

Heteropolywolframsäuren sind frei bekannt, z. B. Phosphorwolframsäure, $\text{H}_7\text{W}_{12}\text{PO}_{42}$ ($12\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$), welche gelöst als Scheiblers Reagenz zum Nachweis der Eiweißstoffe u. Alkaloide dient.

b. Erkennung der Wolframverbindungen.

1. Setzt man zu einer gelösten Wolframverb. HCl u. ein Zinkkörnchen, so entsteht tiefblaue Färbung, anscheinend durch Bild. von W_2O_5 .

2. H_2S fällt gelöste Wolframverb. nicht; mit Alkalisulfiden werden die Lös. braun, worauf Säuren daraus braunes Wolframtrisulfid WS_3 fallen.

4. Uran.

Atomgewicht 238,5 = U. Entdeckt von Klaproth 1789.

Vork. Nur gebunden, namentlich als Uranouranioxyd, U_3O_8 ($\text{UO}_2 + 2\text{UO}_3$), im Uraninit, Cleveit, Uranpecherz (fälschlich Uranpechblende, s. S. 169), ferner im Thorianit (S. 297) als Carnotit, $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3$, alle stets noch kleine Mengen von Oxyden anderer Elemente enthaltend. Infolge des freiwilligen Zerfalls der Uranatome in weitere Radioelemente zeigen Uranerze u. alle daraus hergestellten Uranverb. radioaktive Eigensch. (S. 138).

Darst. Durch Erhitzen der Uranoxyde mit Al oder mit C im elekt. Ofen.

Eigensch. Silberweißes, hartes u. sprödes Metall vom spez. Gew. 18,7, gegen 1800° schm. u. bei Luftzutritt zu U_3O_8 verbrennend; in Chlor erhitzt bildet es kristallin. grünes UCl_4 neben braunem UCl_5 ; in Säuren löst es sich zu Uranosalzen, z. B. $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, $\text{U}(\text{NO}_3)_4$, die an der Luft Uranylalze bilden, z. B. $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$, s. S. 307; seine lösl. Verb. sind giftig.

In den unbeständigen Uranoverb. ist es vierwertig, in den Uraniverb. sechswertig; letztere enthalten alle das zweiwertige Radikal Uranyl, UO_2 .

a. Verbindungen des Urans.

Urandoxyd, UO_2 , Uranoxyd, beim Glühen aller Uranoxyde in H als schwarzes Pulver entstehend, ist unl. in Basen, lösl. in HCl u. H_2SO_4 zu unbeständ. grünen Uranosalzen, UCl_4 u. $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, in HNO_3 zu Uranyl nitrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; es dient zum Schwarzfärben von Porzellanschmelzen.

Uranhydroxyd, $U(OH)_4$, fällt aus Uranosalzen durch Alkalilauge als hellgrünes, unbeständiges Pulver, unl. in Basen, lösl. in Säuren zu Uranosalzen.

Uranyloxyd, UO_3 oder $(UO_2)_2O$, Uranioxyd, Uransäureanhydrid, entsteht aus Uranitrat oder Uranylhydroxyd bei vorsichtigem Erhitzen als gelbrot Pulver, das mit W. langsam in unl. Uranylhydroxyd, bezw. mit Alkalilauge in unl. Uranate übergeht: $UO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2UO_4$; gegläht bildet es wie alle Uranoxyde grünes Uranuranooxyd, U_3O_8 (s. S. 306).

Uranylhydroxyd, H_2UO_4 oder $UO_2(OH)_2$, Uranyl- oder Uransäure, entsteht aus durch schwaches Erhitzen erhaltenem UO_3 mit H_2O , u. fällt aus Uranaten (s. unten) durch Säuren als gelbes, krist. Pulver, mit Alkalilauge oder NH_3 unl. Uranate bildend.

Uransäure Salze oder Uranate leiten sich nicht von H_2UO_4 ab, sondern von der unbekannt Diuransäure, $H_2U_2O_7(2H_2UO_4 - H_2O)$; fügt man zur Lös. von Uransalzen (s. unten) Alkalilauge oder NH_3 , so fallen gelbe Diurane analog zusammengesetzt den Dichromaten, unl. in W., lösl. in Säuren.

Natriumdiuranat, $Na_2U_2O_7$, Urangelb, dient als Beize u. zum Imprägnieren von Geweben, welche dadurch unentzündlich werden; Glasschmelzen färbt es gelb, mit grünlicher Fluoreszenz.

Uranyl- u. Uranosalze. Uranyloxyd u. -hydroxyd lösen sich in Säuren zu gelben Uranylsalzen (Uranisalzen), welche ebenfalls das zweiwert. Radikal UO_2 enthalten, z. B. Uranylchlorid, UO_2Cl_2 ; Uranylphosphat, $(UO_2)HPO_4 + 3H_2O$, fällt aus Uranylsalzlös. durch Phosphate als gelbweißes Pulver (Quant. Best. der Phosphorsäure). Uran, Uranooxyd- u. -hydroxyd lösen sich in Säuren zu grünen Uranosalzen, z. B. zu Uranochlorid, UCl_4 . Uranylsalze dienen zum Empfindlichmachen fotogr. Platten für rotes, gelbes, grünes Licht (S. 134).

b. Erkennung der Uranverbindungen.

1. Ammoniumsulfid fällt schwarzbraunes UO_2S , lösl. in verd. Säuren.
2. Alkali- oder Ammoniumcarbonat fällen gelbe Diurane, leichtl. im Überschuß des Fällungsmittels zu Uranylcarbonaten (Trennung von den unl. Fe- u. Al-Carbonaten).
3. Kaliumferrocyanid fällt rotbraunes Uranylferrocyanid.

Elemente u. Verbindungen der Eisengruppe.

Mangan. Eisen. Kobalt. Nickel.

Diese Elemente schließen sich nach ihrer Stellung im periodischen System an die der Platingruppe an (s. S. 101).

Eisen, Kobalt u. Nickel können vorübergehend magnetisch gemacht werden, aber alle vier Metalle bilden (wie auch Chrom, Vanadin, Titan) Legierungen, welche dauernd magnetisch gemacht werden können (S. 241).

Alle lösen sich in verd. Säuren zu Salzen zweiwertiger Metalle, Salze dreiwertiger Metalle sind nur vom Eisen beständig, die des Mangans u. Kobalt sind nur in deren Alaunen bekannt; kompakt werden sie durch Eintauchen in konz. HNO_3 passiv (s. S. 240).

Manganosalze sind hellrot, Ferrosalze meist grün, Ferrisalze meist rotbraun, Kobaltosalze blau, kristallwasserhaltig rot, Nickelosalze sind gelb, kristallwasserhaltig grün.

Die Sulfate sind unter sich u. mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe isomorph u. ebenso die Carbonate; die Sulfate enthalten sieben Mol. Kristallw., von denen sie bei 100° nur sechs Mol. abgeben.

Geschmolzen oxydieren sie sich nur oberflächlich, ebenso Eisen u. Mangan beim Liegen an feuchter Luft; gepulvert verbrennen sie beim Er-

hitzen an der Luft zu Oxyduloxiden oder zu Oxyden; W. zersetzen sie erst bei Rotglut.

Ihre Oxyde (bzw. ihre Salze, die dabei Oxyde bilden) finden Anw. zur Färbung von Glas- u. Porzellanschmelzen; Manganverb. färben amethystrot, Eisenverb. gelb oder grün, Kobaltverb. blau, Nickelverb. blaßgelb u. mit denselben Farben lösen sie sich in Schmelzen von Borax oder Phosphorsalz (Anw. zum qual. Nachweis); die Oxyde u. Salze mancher Metalle geben beim Glühen mit Kobaltoxyden (bzw. mit deren Salzen) charakt. gefärbte Kobaltverb., die zum qual. Nachweis der betr. Metallverb. u. auch gepulvert als Farben dienen, z. B. Kobaltoaluminat als Thenardsblau, Kobaltozinkat als Rinmannsgrün; gemahlenes Kobaltglas bildet die blaue Farbe Smalte.

Mit C bilden sie bei hoher Temp. Carbide, z. B. Fe_3C , MnC_3 ; Lös. von Eisenkarbid in Eisen, sowie Legierungen dieser Lös. mit Mangan, Nickel, Chrom, Wolfram usw. bilden die technisch verwendeten Eisensorten; Legierungen von Nickel mit Kupfer haben weiße Farbe (z. B. Nickelmünzen u. stahlhartes Monelmetall), die durch Zinkzusatz noch erhöht wird (Neusilber, Christofle), Legierungen des Kobalts mit Chrom finden wegen ihrer Härte u. Beständigkeit gegen Chemikalien Anw. als Stellite.

H_2S fällt nur bei Abwesenheit freier Säuren die schwarzen Sulfide FeS , CoS , NiS , u. hellrotes MnS .

Zweiwertig bilden sie Verb., welche namentlich als Sulfate u. Carbonate, durch ihren Isomorphismus usw., sich der Magnesiumgruppe anschließen.

Dreiwertig bilden sie den Elementen der Aluminium- u. Chromgruppe analog konstituierte Verbindungen u. dementspr. auch Alaune.

Vierwertig bilden sie Dioxyde, bzw. Disulfide, z. B. NiO_2 , FeS_2 . Sechswertig treten Mangan u. Eisen, siebenwert. auch Mn auf.

1. Mangan.

Atomgewicht 54,9 = Mn. Entdeckt von Gahn 1774.

Vork. Gediiegen nur in Meteorsteinen, gebunden namentlich als Brauneisenstein, MnO_2 (Pyrolusit oder Weichmanganerz); Manganspuren finden sich in vielen Pflanzen, Tieren u. Mineralwässern.

Ferner als Braunit, Mn_2O_3 , Manganit, $\text{MnO}(\text{OH})$, Hausmannit, Mn_3O_4 , Braun- oder Manganspat, MnCO_3 , Manganblende, MnS .

Darst. Aus Manganoxiden durch Erhitzen mit Al oder C (S. 283).

Eigensch. Grauweißes, hartes, sprödes Metall vom spez. Gew. 7,4, bei 1200° schm., bei 1900° sied.; es oxydiert sich oberflächlich an feuchter Luft, zersetzt kochendes W. langsam unter H-Entw. u. löst sich in anorg. Säuren zu hellroten Mangansalzen, z. B. zu Manganonitrat, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

Zweiwertig bildet es die Mangan- oder Manganoxydulverb.

Dreiwertig bildet es die Mangani- oder Manganoxydverb., von denen die Salze meist unbeständig sind, die Alaune aber beständig, z. B. Kaliummanganalaun, $\text{KMn}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Vierwertig bildet es das Mangandioxyd, MnO_2 , sechswertig die grünen Salze der frei unbekanntenen Mangansäure, H_2MnO_4 , siebenwertig die roten Salze der frei unbekanntenen Übermangansäure HMnO_4 , welche starke Oxydationsmittel sind, z. B. Kaliumpermanganat, KMnO_4 .

a. Legierungen des Mangans.

Die Hauptmenge des Mn dient zur Darst. von manganhaltigem Roheisen, dem Spiegeleisen (10—20 Proz. Mn) u. Ferromangan (Mangan-eisen, 30—80 Proz. Mn); diese werden mit Stahl verschmolzen, um ihn härter u. zäher zu machen. Mangankupfer oder Cupromangan (mit 20—30 Proz. Mn) erteilt Kupferlegier. große Härte u. Festigkeit (Manganbronzen). Magnetisierbare Legierungen s. S. 241, Mangan-Nickelleg. s. S. 321.

b. Verbindungen des zweiwertigen Mangans.

Manganooxyd, MnO , entsteht beim Erhitzen von Mangancarbonat oder aller Manganooxyde im H-Strome als grünes Pulver, leichtl. in Säuren zu Manganosalzen u. dient als Anstrichfarbe (Mangangrün).

Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, entsteht beim Versetzen einer Manganosalz-lös. mit NH_3 oder mit Alkalilauge als ein weißer Niederschlag, lösl. in Säuren zu Manganosalzen, an der Luft sich rasch zu braunem Manganihydroxyd, $Mn(OH)_3$ oxydierend; bei Gegenwart von Ammoniumsalzen entsteht zuerst keine Fällung der Manganosalze.

Manganosulfid, MnS , kommt als Manganblende in schwarzen Würfeln vor u. wird durch Versetzen einer Manganosalz-lös. mit Ammoniumsulfid als fleischroter, amorpher Niederschlag erhalten, der sich an der Luft rasch unter Braunfärbung zu Metamanganihydroxyd $MnO(OH)$ oxydiert (s. unten).

Manganochlorid, $MnCl_2 + 4H_2O$, bildet hellrote, kristallin. Massen, erhitzt wie $MgCl_2$, s. S. 266) unter Abgabe von HCl u. H_2O sich zersetzend.

Bei der Chlordarst. erhaltene Lös. von $MnCl_2$ (S. 180, 1) werden mit gelöschtem Kalk gemengt u. Luft hindurchgepreßt, wobei das sich abscheidende Manganohydroxyd in unl. Calciummanganit übergeht: $MnCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mn(OH)_2$; $Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O = CaMnO_3 + 2HOH$ (Weldons Prozeß); Calciummanganit verhält sich gegen Säuren wie $CaO + MnO_2$.

Manganosulfat, $MnSO_4$, krist. unter 6° mit 7 Mol. W. in hellroten, monoklinen Prismen (isomorph den anderen Sulfaten der Gruppe u. der Magnesiumgruppe) bei gew. Temp. mit 5 Mol. W. in triklinen Prismen (isomorph dem Cuprisulfat); mit Alkalisulfaten bildet es den betr. Magnesiumverb. isomorphe Doppelsalze (S. 57 u. S. 267).

Manganoborat, MnB_4O_7 , dient als Sikkativ, d. h. als Zusatz zu Leinöl usw., um dessen schnelleres Trocknen als Anstrichmittel zu bewirken.

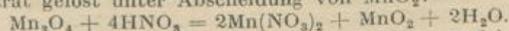
Manganocarbonat, $MnCO_3$, findet sich als Manganspat in rosenroten Krist., isomorph den andern Carbonaten dieser Gruppe, der Magnesiumgruppe u. dem Kalkspat; es fällt aus Manganosalzen durch Na_2CO_3 als weißes amorphes Pulver, u. bildet die Malerfarbe Manganweiß.

c. Verbindungen des dreiwertigen Mangans.

Manganioxyd, Mn_2O_3 , findet sich als Braunit, wird durch schwaches Glühen der Oxyde u. Hydroxyde des Mn als schwarzes Pulver erhalten.

Manganimanganooxyd, Mn_3O_4 (Manganomanganit, s. unten), kommt als Hausmannit vor, entsteht beim starken Glühen aller Oxyde u. Hydroxyde.

Diese beiden Oxyde des Mangans werden von heißer HNO_3 zu Manganonitrat gelöst unter Abscheidung von MnO_2 :



Kalte H_2SO_4 bzw. HCl lösen sie zu roten Flüss., welche Gemische von Mangan- u. Manganisulfat, bzw. Mangan- u. Manganichlorid enthalten; gegen heiße H_2SO_4 u. HCl verhalten sie sich wie Mangandioxyd.

Manganihydroxyd, $Mn(OH)_3$, entsteht aus Manganohydroxyd an der Luft als bräunlichschwarzes Pulver, das sich gegen heiße Säuren wie Manganioxyd verhält; es zerfällt leicht in Metamanganihydroxyd, $MnO(OH)$, das als Manganit vorkommt u. als Manganbraun (Manganbister) in der Zeug-färberei, Firnisdarst. usw. Anw. findet.

Natürliche Gemenge von Manganihydroxyden mit Ferri- u. Aluminiumhydroxyden bilden die braune Farbe Umbra.

Manganichlorid, $MnCl_2$, ist nicht isoliert; löst man Manganhydroxyd oder Manganioxyd in HCl , so bildet sich Manganichlorid, das sich beim Erwärmen sofort unter Chlorentwickl. zu Manganochlorid zu zersetzen beginnt.

Manganisulfat, $Mn_2(SO_4)_2$, entsteht beim Erwärmen von $Mn(OH)_2$ mit konz. H_2SO_4 als amorphes, dunkelgrünes Pulver, das bei 160° in $2 MnSO_4 + SO_2 + 2O$ zerfällt; mit Alkalisulfaten usw. bildet es Manganalaune (S. 281); an der Luft, rascher mit W. scheidet es $Mn(OH)_2$ ab u. ebenso Manganalaun mit W.

d. Verbindungen des höherwertigen Mangans.

Mangandioxyd, MnO_2 , bildet in harten, grauen Krist. oder weichen, strahligen Massen den Braunstein (Pyrolusit), als $BaO + 2MnO_2$ des Weichmanganserz (Psilomelan); beim starken Glühen gibt es einen Teil seines O ab (S. 158, 3); in konz. H_2SO_4 löst es sich unter O-Entw. zu Manganosulfat (S. 159, 2). In HNO_3 oder verd. H_2SO_4 ist es unl.; HCl löst es unter Bild. von braunem Mangantetrachlorid, $MnCl_4$, das in $MnCl_2 + Cl_2$ zerfällt; Wiederdarst. von MnO_2 aus $MnCl_2$ s. S. 309; katalyt. Wirkung von MnO_2 s. S. 158, 1; Anw. zum Entfärben von Glas als Glasmacherseife Pyrolusit, (pyr Feuer, luo waschen) s. S. 260, 2; Anw. zu Sikkativen s. Fette; Anoden der Trockenelemente bestehen aus $MnO_2 + Kohle$.

Manganige Säuren, H_2MnO_3 , H_4MnO_4 , $H_2Mn_2O_5$, fallen aus den Lös. der Manganosalze durch Oxydation mit Hypochloriten, Permanganaten usw. als braune Pulver, welche sich gegen Säuren wie MnO_2 verhalten.

Manganigsaure Salze oder Manganite bilden den Psilomelan $Ba(Mn_2O_5)$, Braunit $Mn(MnO_3)$, Hausmannit $Mn_2(MnO_3)$ u. werden aus Manganosalzen bei Gegenwart von Basen durch O gefällt (s. $MnCl_2$), z. B. Calciummanganit, $CaMnO_3$, Kaliummanganit, $K_2Mn_2O_5$; gegen Säuren verhalten sie sich wie MnO_2 .

Mangansäureanhydrid, Mn_2O_7 , Mangantrioxyd, destilliert beim Erwärmen von Manganheptoxyd, Mn_2O_7 , auf 50° in dunkelroten Dämpfen, die sich kristallin. verdichten; es ist lösl. in W. zu frei unbekannter

Mangansäure, H_2MnO_4 ; die hellrote Lös. derselben wird rasch violett durch Bild. von Übermangansäure: $3H_2MnO_4 = 2HOH + 2HMnO_4 + MnO_2$, u. entfärbt sich bald infolge des Zerfalls derselben (s. unten).

Mangansaure Salze oder Manganate bilden sich als dunkelgrüne Massen, wenn man irgendeine Manganverb. mit Hydroxyden, Oxyden, Carbonaten der Metalle (bei Luftzutritt oder mit oxydierenden Salzen) schmilzt, z. B. $3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$; Alkalimanganate u. viele andere Manganate sind in W. lösl.; sind dabei Alkalihydroxyde zugegen, so lösen sie sich unverändert, andernfalls werden die Lös. durch W. oder Säuren (beim Stehen an der Luft durch deren CO_2) oder durch Cl rot (daher früher mineral. Chamäleon genannt), indem sich Permanganate bilden (s. unten).

Manganheptoxyd, Mn_2O_7 , Übermangansäureanhydrid, scheidet sich bei Einw. sehr kalter, konz. H_2SO_4 auf Kaliumpermanganat als dunkelgrüne, dicke, heftig oxydierende Flüss. ab; $2KMnO_4 + H_2SO_4 + K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$; sie bildet bei 50° violette Dämpfe u. geht allmählich, erhitzt rasch, oft unter Explosion über in $2MnO_2 + 3O$ (bzw. Ozon).

Übermangansäure, $HMnO_4$, ist nur in tiefvioletter Lös. bekannt, die entsteht, wenn man MnO_2 oder Mn_2O_3 in W. löst oder Bariumpermanganatlös. mit verd. H_2SO_4 versetzt; sie zerfällt bald unter Entfärbung: $2HMnO_4 = H_2O + 3O + 2MnO_2$.

Übermangansaure Salze oder Permanganate entstehen aus den Manganaten durch Einw. von W., Cl oder verd. Säuren u. werden beim Verdunsten der betr. Lös. in schwarzvioletter Krist. erhalten. $K_2MnO_4 + Cl = KCl + KMnO_4$; $3K_2MnO_4 + 2HOH = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$.

Sie sind den entspr. Perchloraten isomorph, lösen sich in W. oder verd. Säuren unzersetzt mit purpurner Farbe, geben mit Alkallauge erhitzt unter O-Entw. grüne Manganate: $2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + H_2O + O$, u. ebenso neben MnO_2 beim Glühen: $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + 2O$.

Sie explodieren beim Verreiben mit vielen org. oxydierbaren Verb. u.

auch in wäss. Lös. geben sie leicht O an oxydierbare Stoffe ab (Prozeß s. unten); sie sind daher kräftige Oxydations- u. Desinfektionsmittel.

Aus HCl machen sie Chlor frei, SO₂ oxydieren sie zu H₂SO₄, Ferrosalze zu Ferrisalzen (maßanalyt. Eisenbestimm.), Oxalsäure zu CO₂, die meisten org. Verb. zu CO₂ u. H₂O; mit H₂O₂, Perboraten usw. entwickeln sie O (S. 158).

Findet die Oxydation in neutraler Lös. statt, so wird unter Entfärbung MnO₂ abgeschieden, z. B. $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 3\text{O}$.

Findet die Oxydation in alkalischer Lös. oder Entfärbung der Lös. u. MnO₂-von grünen Manganaten ein (Prozeß oben) oder Entfärbung der Lös. u. MnO₂-Abscheidung: $3\text{KMnO}_4 + \text{HOH} = 2\text{KOH} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{O}$.

Findet die Oxydation in saurer Lös. statt, so entstehen farblose Manganosalze, z. B. $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}$. (Anw. zur maßanalyt. Best. oxydierbarer Verb. wobei kein Indikator nötig ist).

Kaliumpermanganat, KMnO₄, *Kalium permanganicum, erhält man gew. durch Einw. von CO₂ auf Kaliummanganatlös. (Darst. S. 310), bis dieselbe rot geworden ist: $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$, worauf es beim Abdampfen in schwarzvioletten Prismen auskrist., lösl. in 16 T. W.

Calciumpermanganat, Ca(MnO₄)₂, wird elektrolyt. dargestellt, ist ein tiefviolettes krist. Pulver, leichtl. in W., noch stärker oxydierend wie KMnO₄.

e. Erkennung der Manganverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz in der Oxydationsflamme geschmolzen, geben sie amethystrote Perlen.

2. Mit Alkalicarbonat u. Salpeter geschmolzen, bilden sie blaugrünes Alkalimanganat, Na₂MnO₄, welches beim Lösen in verd. Säuren in rotes Alkalipermanganat, NaMnO₄ übergeht (s. S. 310).

3. Ammoniumsulfid fällt fleischrotes amorphes Manganosulfid, MnS, leichtl. in Säuren; auch aus Manganaten u. Permanganaten fällt MnS, da dieselben dabei zuerst zu Manganosalzen reduziert werden.

4. HNO₃ mit etwas Bleidioxyd u. geringen Mengen einer Manganverb. aufgekocht, färbt sich tiefviolett durch Bild. von gelöster Übermangansäure.

2. Eisen oder Ferrum.

Atomgewicht 55,8 = Fe. Im Altertum bekannt.

Vork. 1. Gediegen nur selten, meistens als Meteoreisen (Siderit).

2. Gebunden als Ferrocarbonat, FeCO₃, gelöst durch CO₂ (S. 165) in kleinen Mengen im Fluß-, Meer-, Quellw., etwas mehr in Stahlw., in großen Mengen in den Eisenerzen als Oxyd, Sulfid, Carbonat, z. B. als Roteisenstein, Fe₂O₃, als Eisenkies, FeS₂, als Spateisenstein, FeCO₃.

Ferro- u. Ferrisilicate finden sich in vielen Mineralien u. Felsarten, durch deren Verwitterung das Eisen in die Ackererde gelangt; fein gemahlene ferrosilicathaltige Mineralien sind die Malerfarben Grünerde u. Veronesergrün.

3. Anorg. u. org. Eisenverb. finden sich in geringer Menge im Blutfarbstoff, in der Leber, Milch, allen Körpersäften u. in den Pflanzen.

Ferriferrooxyd, Fe₃O₄, bildet den Magnetkies (Magnetit).

Ferrioxyd, Fe₂O₃, bildet den Roteisenstein, Eisenglanz, Eisenglimmer, roten Glaskopf, Blutstein (Hämatit), mit Ton den roten Toneisenstein u. Rötel.

Ferrioxydhydroxyd, Fe₂O₃ + 2Fe(OH)₃, bildet den Brauneisenstein, braunen Glaskopf, Raseneisenstein, Minette.

Eisenbisulfid, FeS₂, regulär als Schwefelkies (Eisenkies, Pyrit), rhombisch als Wasserkies (Markasit), Ferrisulfid, Fe₂S₃, im Kupferkies u. Buntkupfererz (S. 270). Ferroferrisulfid, 5FeS + Fe₂S₃, als Magnetkies.

Ferrocarbonat, FeCO₃, bildet den Spateisenstein.

Darst. Durch Reduktion der Eisenoxyde mit Kohle entsteht stets Eisen, das Eisenkarbide enthält. Als graues Pulver, das an der Luft von selbst zu Ferrihydroxyd, Fe_3O_4 , verbrennt (pyrophorisches Eisen), erhält man es durch Erhitzen von Ferrihydroxyd oder Ferrihydroxyd in H; geschieht dieses bei hoher Temp., so entzündet es sich nicht mehr von selbst (*Ferrum reductum, Ferrum Hydrogenio reductum). *Ferrum pulveratum ist feingepulvertes Schmiedeeisen.

In Stücken erhält man es beim Schmelzen des Eisenpulvers im Knallgasgebläse oder durch Schmelzen von Schmiedeeisen (Klavierdraht) mit Eisenoxyd, welches alle Beimengungen aufnimmt, namentlich aber durch Reduktion von reinen Eisenoxyden mit Aluminium (S. 283).

In papierartigen Schichten, zur Ausfüllung von Elektromagneten, gewinnt man es durch Elektrolyse von Ferrihydroxyd an einer Kupferkathode.

Eigensch. Kristallin., silberweiße Massen, bei 1530° schm., bei 2450° sied., vom spezif. Gew. 7,8, weich u. dehnbar; da es weit unter seinem Schmelzpunkt erweicht, so ist es in der Hitze sowohl schmiedbar, d. h. durch Hämmern, Walzen usw. in versch. Formen zu bringen, als auch schweißbar, d. h. seine Stücke lassen sich durch Hämmern usw. vereinigen.

Es wird leichter magnetisch u. leichter wieder unmagnetisch als seine Legierungen u. dient daher zu Kernen für Drehstrommotoren usw.

An feuchter Luft überzieht es sich mit Ferrihydroxyd (Rost), an der Luft erhitzt mit schwarzem Ferrihydroxyd (Fe_3O_4 , Hammerschlag); gepulvert zersetzt es W. unter H-Entw. schon bei gew. Temp. (S. 308); verd. anorg. Säuren lösen es zu Ferrosalzen, z. B. zu grünem Ferrihydroxyd, FeCl_2 , oder grünem Ferrosulfat, FeSO_4 (Eisenvitriol), bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (z. B. HNO_3) zu braunem Ferrihydroxyd, FeCl_3 , bzw. zu weißem Ferrihydroxyd, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, das Alaune bildet.

Verd. HNO_3 löst zu grünem Ferronitrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, stärkere HNO_3 zu weißem Ferrinitrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; konz. HNO_3 löst es nicht, d. h. es wird passiv, u. nach dem Abwaschen auch in konz. H_2SO_4 u. in Nitriersäure (S. 205) unl., so daß der Transport dieser Säuren in eisernen Gefäßen erfolgen kann (S. 177).

Zweiwertig bildet Fe die Ferro- oder Eisenoxydulverb., deren Salze weiß oder grün sind u. denen der Magnesiumgruppen nahe stehen.

Dreiwertig bildet Fe die Ferri- oder Eisenoxydverb., deren Salze, im Gegensatz zu den entspr. Verb. des Mangans, Kobalts, Nickels, beständig sind u. sich den Aluminium- u. Chromsalzen anschließen.

Sechswertig bildet es die nur in Salzen bekannte Eisensäure.

a. Legierungen des Eisens.

Reines Eisen hat keine techn. Bedeutung, sondern nur kohlenstoffhaltiges u. Legierungen desselben. Geschmolzenes Eisen kann bis 4 Proz. C aufnehmen, welcher nach dem Erstarren des Eisens demselben als Graphit beigemischt oder damit als Eisencarbid legiert ist; Eisen mit 1,6—2,3 Proz. C findet keine techn. Anw.; mit Zunahme des C-Gehalts nimmt die Härte zu u. der Schmelzpunkt ab, Eisensorten mit über 1,7 Proz. C sind nicht mehr schmiedbar u. hämmerbar.

Die Eigensch. des reinen Eisens werden auch durch Beimengungen anderer Elemente geändert; Si wirkt ähnlich wie C u. bewirkt bei C-reichem

Eisen Ausscheidung von C, während Mangan u. Chrom eine Aufnahme bis zu 5 Proz. C ermöglichen; S macht Eisen in der Hitze spröde, also unschmiedbar, P u. As bei gew. Temp. spröde, also brüchig. Gußeisen mit 12—18 Proz. Si wird auch von verd. Säuren (S. 177) kaum angegriffen u. dient für Gefäße zum Konzentrieren der Säuren durch Abdampfen. Viele Metalle erhöhen die wertvollen Eigensch. der betr. Eisensorte (S. 314).

Aus geschmolzenem C-haltigen Eisen lassen sich je nach der Dauer des Abkühlens versch. Bestandteile abscheiden u. durch mikroskopische Untersuchung erkennen (S. 241), nämlich fast reines Eisen, Ferrit genannt, welches das Schmiedeeisen bildet, dann eine feste Lös. von Eisencarbid in Eisen, Martensit genannt, welches den Stahl bildet, dann ein aus dem Carbid Fe_3C bestehendes Eisen, Zementit genannt, welches das weiße Roheisen bildet, u. schließlich ein inhomogenes, eutektisches Gemisch (S. 73) von Ferrit u. Zementit, Perlit genannt, welches das graue Roheisen bildet.

Nach dem C-Gehalt u. den sich hieraus ergebenden Eigensch. unterscheidet man Roheisen u. schmiedbares Eisen.

Roheisen ist das Ausgangsmaterial für alle anderen techn. Eisensorten, doch werden solche auch direkt aus Eisenerzen mit Kohle im elekt. Ofen dargestellt (S. 316₃). Es enthält 2,3—5 Proz. C, ist hart u. spröde; bei 1000—1200° wird es ohne vorausgehende Erweichung flüss. u. ist deshalb in der Hitze nicht schweißbar u. nicht schmiedbar.

Graues Roheisen, Gußeisen, entsteht beim langsamen Abkühlen, wobei sich ein Teil des C in Graphitblättchen ausscheidet u. dem Eisen die dunkelgraue Farbe erteilt. Es ist weniger hart u. spröde u. zieht sich beim Erkalten gleichmäßig zusammen, weshalb es zu Gußwaren dient.

Weißes Roheisen entsteht bei rascher Abkühlung, wobei der C gebunden bleibt; aus manganhaltigem Roheisen entsteht es auch beim langsamen Abkühlen u. heißt legiert mit 5—20 Proz. Mn Spiegeleisen, mit mehr als 30 Proz. Mn Ferromangan. Es ist äußerst hart u. spröde, zieht sich beim Erkalten unregelmäßig zusammen, so daß es nur zur Darst. von Gußstücken dient, die noch nachbearbeitet werden, namentlich aber zur Darst. des schmiedbaren Eisens (s. unten).

Zur billigen Darst. von kleinen Gebrauchsgegenständen gießt man dieselben aus Gußeisen u. verwandelt sie dann ganz oder teilweise in schmiedbares Eisen, in dem man sie in Eisenoxyd verpackt glüht (Glühfrischen oder Tempern).

Schmiedbares Eisen, 0,6 bis 1,6 Proz. C enthaltend, wird durch teilweise Oxydation des C (Frischen) aus Roheisen erhalten; es ist schmiedbar u. schweißbar (S. 312), aber schwer schmelzbar, so daß bei seiner Anw. zu Gußzwecken, wegen der nötigen hohen Temp., für jedes Gußstück eine neue Form nötig ist.

Nach dem C-Gehalt unterscheidet man es als Schmiedeeisen u. Stahl, nach dem Zustand bei der Beendigung der Darst. als Fluß- u. Schweiß Eisen.

Schmiedeeisen, Stabeisen unter 0,5 Proz. C enthaltend, schmilzt bei 1500° bis 1600° u. ist von allen Eisensorten am weichsten; bei einem C-Gehalte bis zu 0,3 Proz. hat es faseriges, bei höherem C-Gehalte feinkörniges Gefüge; faserig ist es widerstandsfähiger gegen Bruch.

Stahl, 0,6—1,6 Proz. C enthaltend, hat feinkörniges Gefüge, schmilzt bei 1400—1500°, ist weich aber weniger zähe als Schmiedeeisen u. kann gehärtet sowie dauernd magnetisch gemacht werden.

Flußeisen (Flußschmiedeeisen u. Flußstahl) bildet vor dem Erkalten schon zusammenhängende Massen, da es schlackenfrei ist.

Schweißeisen (Schweißschmiedeeisen u. Schweißstahl), ist vor dem Erkalten teigartig, da schlackenhaltig, weshalb sich die Eisenteilchen erst nach Auswalzen der Schlacke zu Massen vereinigen können. Schweißeisen enthält stets noch Schlacke eingeschlossen u. steht daher an Güte hinter dem Flußeisen; auch läßt es sich nicht rasch u. in so großen Mengen herstellen wie Flußeisen, so daß seine Darst. immer mehr abnimmt.

Hartstahl. Läßt man geschmolzenen Stahl langsam abkühlen, so ist er biegsam u. weicher als Roheisen; kühlt man ihn aber rasch ab, z. B. durch Eintauchen in W. (Löschen des Stahls), so wird er, im Gegensatz zum Roheisen u. gew. Schmiedeeisen, so hart, daß er Glas ritzt, u. zwar nimmt seine Härte um so mehr zu, je höher er erhitzt u. je stärker die Abkühlung war.

Da man durch Löschen den Härtegrad nicht in der Gewalt hat, so erhitzt man gehärteten Stahl nochmals auf eine best. Temp. (Anlassen) u. läßt ihn dann langsam abkühlen; polierter Stahl färbt sich mit zunehmendem Erhitzen blaßgelb, dann braun, violett, hellblau, schwarzblau; die Gegenstände bleiben um so härter, u. sind dementspr. um so heller, je weniger hoch man sie nach dem Löschen erhitzt.

Edelstahl (Spezialstahl) entsteht aus schmiedbarem Eisen durch Zusatz von Aluminium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Kupfer, Vanadium, Tantal, Nickel, Mangan, Silicium, Titan; diese hindern die Entstehung eines kristallinischen, leicht spaltbaren Gefüges, geben also amorphen, sehnigen Stahl u. steigern dementspr. dessen Härte, Zähigkeit, Festigkeit, leichtere Bearbeitung u. Widerstandsfähigkeit gegen Säuren (S. 241).

Da diese Metalle bei der Darst. des schmiedbaren Eisens verbrennen, so verschmilzt man sie mit Roheisen u. setzt diese Legierungen dem fertigen, geschmolzenen gew. Stahl zu. Nickelstahl zu Panzerplatten enthält 3–5 Proz. Ni, Stahl mit 35 Proz. Ni dehnt sich beim Erwärmen kaum aus (Invarstahl), Stahl mit 45 Proz. Ni hat den Ausdehnungskoeffizienten des Glases u. dient als Platinit statt Platin zum Einschmelzen der Metallfäden in die Glühbirnen.

Wolfram, Molybdän, Vanadin härten Stahl direkt, also ohne Löschen. Nichtrostende u. säurebeständige Stähle, z. B. sog. Kruppstahl, enthalten 10–25 Proz. Cr u. 1–10 Proz. Ni.

Nichtrostendes Eisen (S. 312) erhält man durch Überziehen desselben mit Schutzanstrichen, namentlich Asphaltlack, Mennigeölfarben, Graphit sowie mit Zinn oder Zink; vorwiegend schützt man jetzt Eisen, indem man es stundenlang in Wasserdampf auf 650° erhitzt, wobei es sich mit einer dünnen, harten, schwarzen Schicht von Ferrioxyd überzieht (Anw. statt teurer Anstriche bei Brückenbauten, statt der teuren Verzinnung bei Konservendosen usw.); Magnesiumsalze lösen die Oxydschicht wieder auf (schädliche fortschreitende Wirkung von Seewasser auf innen selbstoxydierte Dampfkessel).

b. Darstellung des technischen Eisens.

Darst. des Roheisens. Sie erfolgt vorwiegend aus Eisenoxyd u. Eisen-carbonate enthaltenden Erzen, welche man durch Erhitzen mit Kohle reduziert, seltener aus S enthaltenden Erzen, die erst durch Rösten entschwefelt u. in Ferrioxyd übergeführt werden müssen (S. 169,6).

Die Erze werden geröstet, um sie aufzulockern, wobei sie in Oxyde übergehen, dann mit Koks (da Holz- u. Steinkohlen durch den Druck der Massen im Hochofen zerfallen) u. dem Zuschlag gemischt u. in einen

zum Teil schon mit glühendem Koks gefüllten, röhrenförmigen Ofen von 15—30 m Höhe, Hochofen genannt, geschüttet.

Die zur Reduktion der Eisenerze mit Kohle nötige Temp. wird neuerdings dort, wo elekt. Kräfte billiger wie Kohlen zu beschaffen sind, durch Elekt. erzeugt (s. S. 128).

Eisenerze enthalten im Hochofen nicht schmelzenden Ton u. Sand, welche eine Vereinigung der geschmolzenen Eisenteilchen verhindern, weshalb man Stoffe zusetzt (den Zuschlag), welche mit den Beimischungen leichtflüssige Silicate (Schlacken) geben, die in gleicher Menge wie das Eisen entstehen; Anw. der Schlacken s. S. 236.

Der Zuschlag besteht bei silicatarmen Erzen aus Sand oder Ton, bei silicatreichen Erzen aus Kalkstein. Die Schlacke bewirkt das Zusammenfließen der Eisenteilchen, löst fremde Bestandteile auf u. schützt das Roheisen vor der Oxydation durch die Gebläseluft; da nämlich Eisenerze erst bei hoher Temp. reduziert werden, so muß lebhaftere Verbrennung durch ein unten im Ofen mündendes Gebläse unterhalten werden.

Indem die Koks verbrennen u. Erze nebst Zuschlag schmelzen, sinkt die Füllung u. wird fortwährend ergänzt, so daß ein Hochofen ununterbrochen mehrere Jahre, bis zu seiner Unbrauchbarkeit, brennt.

Im oberen Teile des Ofens (der Vorwärmzone) wird die Beschickung vorgewärmt u. getrocknet. Im mittleren Teile (der Reduktionszone) wird das Eisenoxyd durch das in den unteren Schichten erzeugte CO zu schwammigem Eisen reduziert: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$.

Im unteren Teile, wo die Verbrennung durch die Gebläseluft energisch ist, verbrennen die Koks zu CO_2 , welches aber, indem es durch die höher liegenden, glühenden Kohlschichten streicht, zu CO reduziert wird.

Die Temp. der Reduktionszone genügt nicht, um Eisen zu schmelzen; dasselbe sinkt mit dem Zuschlage in den heißeren Teil hinab u. verbindet sich erst hier mit C, wodurch leicht schmelzbares Roheisen entsteht (Kohlungszone).

Hierauf gelangt das erweichte Roheisen in den noch heißeren Teil, wo es schmilzt (Schmelzzone) u. sich aus dem Zuschlag u. den vorhandenen Beimengungen die Schlacke bildet, welche an der Eintrittsstelle der Gebläseluft (Verbrennungs- oder Oxydationszone) das Eisen vor Oxydation schützt.

Unter der Gebläseöffnung sammelt sich das Eisen an u. die obenauf schwimmende Schlacke schützt es auch hier vor Oxydation.

Ein Teil des gebildeten CO entweicht durch den oberen Teil des Ofens (der Gicht) als Gicht- oder Hochofengas, welches auch K. W., CO_2 , Cyan- u. Stickstoffverb. enthält u. brennbar ist; es dient daher zum Vorwärmen der Gebläseluft, zu Motorzwecken, ferner zur Darst. chem. Produkte.

Das geschmolzene Eisen sammelt sich am Boden des Ofens; auf dem Eisen schwimmt die geschmolzene Schlacke, welche seitlich abfließt; sobald das geschmolzene Eisen bis zur Höhe der Schlackenöffnung steigt, wird es durch eine tiefer liegende Öffnung abgelassen u. in Sandformen geleitet.

Darst. des Schmiedeeisens. 1. Durch Windfrischen (Bessemer), erfunden 1853 von Henry Bessemer) erhält man Flußschmiedeeisen; es wird geschmolzenes Roheisen in große, birnförmige Gefäße (Konverter) gefüllt u. durch diese vom Boden aus komprimierte Luft geblasen, wobei zuerst Si u. P u. dann der C verbrennt; man kann so ohne Brennmaterialverbrauch 10 000 kg Roheisen in 20 Minuten verarbeiten, wobei namentlich der verbrennende P die Temp. bis zum Schmelzen des schwerflüss. Schmiedeeisens steigert.

Sobald fast aller C verbrannt ist (durch den Spektralapparat am Verschwinden der grünen Linien des C erkennbar), wird das, infolge der Oxydationshitze geschmolzene, schlackenfreie Schmiedeeisen ausgegossen.

2. Durch den Thomasprozeß (basischen Prozeß); erfunden 1877 von Gilchrist Thomas (nicht von Gilchrist u. Thomas), der nicht nur die Verarbeitung der meistens Phosphate enthaltenden Eisenerze Deutschlands ermöglicht, sondern auch die gleichzeitige Gewinnung eines wertvollen Nebenproduktes - der Thomasschlacke (S. 259).

Beim Bessemerprozeß verbrennt der in vielen Eisenerzen u. daher in aus diesen erhaltenem Roheisen (dem sog. Thomaseisen) enthaltene P nicht ganz, sondern bleibt zum Teil im Eisen, dasselbe brüchig machend; um dies zu vermeiden, ersetzt man die Ausmauerung der Konverter mit feuerfesten Quarzsteinen (saurem Futter) durch magnesithaltigen Kalkstein (basischem Futter). Hierdurch geht aller P in Calciumphosphat über, das sich als Schlacke ansammelt, die bis 50 Proz. Calciumphosphat enthält u. fein gemahlen direkt als wertvolles Düngemittel, Thomasphosphatmehl, Thomasschlackemehl, dient.

3. Durch Frischen (S. 313) erhält man Schweißschmiedeeisen.

Beim Herdfrischen wird das Roheisen in offenen Herden mit glühenden Holzkohlen geschmolzen u. ein Luftstrom durchgeblasen; wegen der direkten Berührung des Eisens mit der Kohle kann man Koks u. Steinkohlen wegen ihres S-Gehalts nicht verwenden.

Beim Flammenofenfrischen oder Puddeln schlägt die Flamme der Feuerung über das im Herde befindliche Roheisen, das also mit der Kohle nicht in Berührung kommt, wobei ein Luftstrom unter anfänglichem Umrühren des Eisens (to puddle umrühren) aufgeblasen wird.

Hierbei verbrennt fast aller C zu CO_2 ; P, S, Si verbrennen gleichfalls zu Oxyden, u. auch die Oberfläche des geschmolzenen Eisens wird oxydiert; das entstandene Siliciumdioxid vereinigt sich mit dem gebildeten Ferrioxyd zu einer Schlacke. Aus der glühenden, aus schwerflüssigen Körnern von Schmiedeeisen u. Schlacke bestehenden Masse (Luppe) wird die Schlacke ausgehämert.

4. Direkt aus Eisenerzen mit Kohle im elekt. Ofen (s. unten).

Darst. des Stahls. 1. Durch Windfrischen (Bessemer) erhält man Flußstahl, indem man das Gebläse abstellt, sobald die Flamme am mächtigsten geworden ist (schwed. Verfahren, Bessemerstahl gebend).

Indem man dem beim weiteren Blasen gebildeten Schmiedeeisen die entspr. Menge Roheisen zusetzt u. dann Luft noch kurz zum Verschmelzen der Mischung durchtreibt (engl. Verfahren, Mischstahl gebend).

Diese Methode findet meistens Anw., da sie leichter u. sicherer arbeitet.

2. Durch den Siemens-Martin-Prozeß, d. h. durch Zusammenschmelzen von Roh- u. Schmiedeeisen in Generatorgasöfen (S. 229) bei hoher Temp., erhält man Flußstahl von gleichartiger Beschaffenheit.

Durch Zusammenschmelzen in großen Tiegeln erhält man Tiegelflußstahl, im elekt. Ofen Elektrostahl, beide sehr rein, aber wegen der hohen Preise fast nur zu Geschützläufen u. Panzerplatten dienend.

3. Direkt aus Eisenerzen, statt aus Roheisen, stellt man Flußstahl da her, wo Elekt. billig zu erzeugen ist, indem man die Erze mit der berechneten C-Menge u. dem Zuschlag im elekt. Ofen erhitzt.

4. Durch Kohlung erhält man Schweißstahl; Stäbe von Schmiedeeisen werden, in Kohlenpulver eingehüllt, in verschlossenen Tonkästen geblüht; dieser Kohlungs- oder Zementstahl enthält außen mehr C als innen u. wird daher umgeschmiedet (Gerbstahl) oder umgeschmolzen (Gußstahl).

5. Durch Herd- oder Flammenofenfrischen, jedoch durch weniger weitgehende Entkohlung wie beim Schmiedeeisen, erhält man Schweißstahl

c. Verbindungen des zweiwertigen Eisens.

Ferrosoxyd, FeO , entsteht als schwarzes Pulver, wenn man H oder CO über erhitztes Ferrioxyd leitet; es löst sich in Säuren zu Ferrosalzen.

Ferrohydroxyd, Fe(OH)_2 , fällt aus Ferrosalzlös. durch Alkalilauge als ein weißgrüner Niederschlag, der sich bei Luftzutritt langsam zu braunem Ferrihydroxyd oxydiert. Es löst sich in Säuren zu den entsprechenden Ferrosalzen.

Ferrosulfid, FeS , erhält man durch Erhitzen von Fe mit der entspr. Menge S als kristallin., bronzefarbene, wasserunl. Masse; befeuchtet man ein inniges Gemenge von Fe + S, so findet die Vereinigung schon bei gew. Temp. statt; aus allen Eisensalzen fällt Ammoniumsulfid amorphes, schwarzes Ferrosulfid; Ferrisalze werden dabei zuerst zu Ferrosalzen unter S-Abscheidung reduziert, z. B.

$$2\text{FeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{S}.$$

Es ist leicht schmelzbar, lösl. in Säuren unter H_2S -Entw. (s. S. 171) zu den entspr. Ferrisalzen; Luft oxydiert es langsam zu Ferrosulfat; beim Erhitzen bildet es Schwefeldioxyd u. Ferrioxyd: $2\text{FeS} + 7\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$.

Ferrochlorid, $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, Ferrum chloratum, erhält man beim Lösen von Eisen in Salzsäure u. Abdampfen bei Luftabschluß in hellgrünen, Prismen, die nicht unzerstört wasserfrei gemacht werden können. Wasserfrei erhält man es in weißen Blättchen beim Erhitzen von Eisen in Salzsäuregas.

Ferrojodid, FeJ_2 , Ferrum jodatum. Viel Eisenpulver unter W. mit Jod versetzt (s. KJ), gibt eine grünliche Lös., 50 Proz. FeJ_2 enthaltend (*Liquor Ferri jodati), die beim Verdampfen $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ in grünen Krist. abscheidt.

An der Luft oxydiert es sich zu Ferrioxyd, was Zucker sehr verlangsamt, daher man FeJ_2 mit Zucker verrieben (Ferrum jodatum saccharatum) oder in Zuckersaft gelöst (*Sirupus Ferri jodati) aufbewahrt.

Ferrosulfat, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, erhält man rein durch Lös. von Eisen in verd. H_2SO_4 u. Abdampfen zu Krist. Im großen stellt man es dar, indem man Eisenkies, FeS_2 , durch partielles Rösten (S. 142, d) in Fe_3S_4 verwandelt, das an feuchter Luft sich zu Ferrosulfat oxydiert; man laugt dann mit W. aus u. läßt krist. (*Ferrum sulfuricum crudum, Eisenvitriol, grüner Vitriol); ferner erhält man unreines Ferrosulfat bei der Darst. des Kupfers auf nassem Wege (Kupferwasser, S. 271, z, Salzburger Vitriol).

Es bildet hellgrüne, monokline Krist., isomorph den anderen Sulfaten der Gruppe u. der Magnesiumgruppe (s. S. 264), welche an trockner Luft verwittern, an feuchter Luft sich mit braunem, bas. Ferrisulfat überziehen.

Als kristallin. Pulver (*Ferrum sulfuricum) erhält man es durch Fälln. seiner Lös. mit Wg. Es ist lösl. in W., beim Glühen an der Luft in Ferrioxyd u. SO_2 übergehend (S. 176).

Mit Alkalisulfaten bildet es den entspr. Magnesiumverb. isomorphe Doppelsalze, z. B. Ferroammoniumsulfat, $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohrsches Salz), durch seine Luftbeständigkeit ausgezeichnet.

*Ferrum sulfuricum siccum, $2\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht als weißes Pulver durch Erhitzen von Ferrosulfat, bis es 35 Proz. W. verliert.

Ferrophosphat, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, findet sich mit 8 Mol. H_2O als Vivianit; es entsteht als weißer, in Essigsäure unlösl., in anderen Säuren lösl. Niederschlag aus Ferrosalzlös. mit Natriumphosphat; an der Luft oxydiert es sich.

Ferrocyanat, FeCO_3 , findet sich als Spateisenstein in gelblichen, kristallin. Massen oder in Rhomboedern (isomorph den anderen Carbonaten der Gruppe, der Magnesiumgruppe u. dem Kalkspat, S. 267); es ist in kohlensäurehaltigem W. etwas lösl. u. kommt so in den Stahlwässern vor.

Man erhält es durch Versetzen von Ferrosalzlös. mit Alkalicarbonat als weißen Niederschlag, der an der Luft in braunes Ferrihydroxyd übergeht; da Zucker die Oxydation verlangsamt, so findet ein Gemenge von diesem mit Ferrocyanat als *Ferrum carbonicum saccharatum med. Anw.

Komplexe Ferrisalze werden bei den Cyanverb. besprochen (S. 32).

d. Verbindungen des dreiwertigen Eisens.

Ferrioxyd, Fe_2O_3 , findet sich als Roteisenstein usw. (S. 311). Man erhält es durch Glühen von Ferro- oder Ferrihydroxyden als amorphes, rotbraunes Pulver, schwerl. in Säuren zu Ferrisalzen.

Als Nebenprodukt der Darst. rauchender H_2SO_4 aus FeSO_4 erhalten (S. 176), ist es je nach Korngröße hellrot bis purpurviolett u. findet Anw. als Caput mortuum, Kolkothar, Eisenmennige, Polierrot, Englisch-, Pariser-, Venetianer-, Pompejanischrot. Durch Schmelzen mit Borax erhält man es in Kristallen.

Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, findet sich als Brauneisenstein usw. (S. 311), gemengt mit Ton als Ocker, der als Farbe dient, gebrannt als Siennaerde, Kasseler gelb, Berlinerrot usw.; es bildet sich als Rost auf Eisen an feuchter Luft.

Es fällt beim Vermischen von Ferrisalzlös. mit Alkalilauge oder NH_3 oder Alkalicarbonat (s. unten) als rotbrauner, in Säuren leichtl. Niederschlag, der vorsichtig erhitzt zu einer amorphen, körnigen Masse eintrocknet (künstlicher Ocker, Marsgelb); frisch gefällt ist es ein Gegengift bei Arsenvergiftungen (S. 217); mit Rohrzucker gemischt bildet es den Eisenzucker, **Ferrum oxydatum saccharatum*, welcher in W. leichtl. ist.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich kolloid in Ferrichlorid, weshalb erst bei Zusatz von viel HN_3 in Ferrichloridlös. eine Fällung entsteht.

Bringt man eine mit NH_3 vermischte, klar gebliebene Lös. von Ferrichlorid in einen Dialysator (S. 69), so bleibt schließlich in demselben eine kolloide braune Lös., die 1 Mol. Ferrichlorid auf 20 Mol. Ferrihydroxyd enthält (Dialysierte Eisenoxychloridlös., **Liquor Ferri oxychlorati dialysati*); in derselben sind keine Ferri- u. Cl-Ionen enthalten, weshalb sie durch Kaliumferrocyanid u. Silbernitrat nicht gefällt wird (s. S. 83).

Ferrisulfid, Fe_2S_3 , im Magnetkies enthalten (S. 311), kann durch Zusammenschmelzen von Eisen mit der entspr. Menge S erhalten werden u. ebenso die anderen Sulfide des Eisens. H_2S fällt aus Ferrisalzen Ferrosulfid (S. 317).

Ferrichlorid, Eisenchlorid, FeCl_3 , wird wasserfrei durch Erhitzen von Fe in Cl in schwarzgrünen Blättchen erhalten. In Lös. entsteht es aus Ferrihydroxyd mit HCl oder wenn man Ferrochloridlös. mit Cl oder HCl + HNO_3 behandelt: $3\text{FeCl}_2 + 3\text{HCl} + \text{HNO}_3 = 3\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$.

Beim Abdampfen erstarrt diese Lös. zu einer gelben, kristallin. Masse, $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (*Ferrum sesquichloratum*); dampft man bis zur Sirupdicke ab, so scheiden sich beim Erkalten rotbraune Krist., $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, ab.

Beide Salze sind zerfließlich, leichtl. in W., Wg., Ä. mit saurer Reaktion (S. 84); durch Erhitzen wird das wasserfreie Salz nicht erhalten, da Spaltung eintritt: $\text{FeCl}_3 + 3\text{HOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$; diese erfolgt teilweise schon beim Eindampfen, weshalb beide Salze stets etwas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kolloid gelöst enthalten.

**Liquor Ferri sesquichlorati*, *Ferrum sesquichloratum solutum*, Eisenchloridlös., ist eine 10 Proz. Fe als FeCl_3 enthaltende wäss. Lösung.

**Tinctura Ferri chlorati aetherea* ist eine Lös. von FeCl_3 in Äther u. Alkohol, welche dem Lichte ausgesetzt wird, wodurch Reduktion zu FeCl_2 erfolgt u. das Cl substituierend u. oxydierend auf den Alkohol wirkt.

Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, *Ferrum sulfuricum oxydatum*, entsteht beim Lösen von Fe_2O_3 oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in H_2SO_4 oder beim Erhitzen einer mit H_2SO_4 nebst HNO_3 versetzten Lös. von Ferrosulfat: $6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$, u. wird beim Abdampfen der Lös. in weißen kristallin. Massen erhalten; es löst sich in W. infolge hydrolytischer Spaltung mit brauner Farbe, beim Kochen der Lös. fallen bas. Ferrisulfate aus mit gelber Farbe; mit Alkalisulfaten usw. bildet es Eisenalaune, z. B.

Ferriammoniumsulfat, $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, Ammoniakeisenalaun, der in amethystfarbenen, wasserlös. Oktaedern erhalten wird (S. 281),

Ferricarbonat, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, ist unbekannt; aus Ferrisalzlös. fallen Carbonate Ferrihydroxyd: $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$.

Ferriferrooxyd, Fe_3O_4 , findet sich als Magneteisenerz (Magnetit), entsteht durch Wasserdampf auf glühendes Eisen, sowie beim Verbrennen desselben; es ist ein schwarzes amorphes oder kristallin. Pulver, äußerst beständig gegen Säuren u. Basen u. dient daher zu Elektroden (Magnetitelektroden).

Komplexe Ferrisalze werden bei den Cyanverb. besprochen (S. 72).

e. Verbindungen des höherwertigen Eisens.

Eisensäure, H_2FeO_4 , u. deren Anhydrid FeO_3 sind unbekannt.

Eisensaure Salze oder Ferrate sind außer Kaliumferrat, K_2FeO_4 , unbekannt; dieses erhält man durch Zusammenschmelzen von Eisen u. Kaliumnitrat: $\text{Fe} + 2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{FeO}_4 + 2\text{NO}$; es bildet rote Prismen, isomorph dem

Kaliumsulfat u. Kaliumchromat, lösl. in W.; durch viel W., durch Säuren oder beim Stehen an der Luft entfärbt sich die Lös. unter Zersetzung: $2K_2FeO_4 + 5H_2O = 4KOH + 2Fe(OH)_3 + 3O$.

f. Erkennung der Eisenverbindungen.

1. Ammoniumsulfid fällt aus den Lös. der Ferro- u. Ferrisalze schwarzes, amorphes, in verd. Säuren leichtl. Ferrosulfid, FeS (s. S. 317).

2. Kaliumferrocyanid erzeugt in Ferrosalzlös. weiße Fällung durch Oxydation hellblau u. dann dunkelblau werdend, in Ferrisalzlös. sofort tiefblaue Fällung (Berlinerblau, s. Cyanverb.).

3. Kaliumferricyanid erzeugt in Ferrisalzlös. rotbraune Färbung, in Ferrosalzlös. tiefblaue Fällung (Berlinerblau).

4. Kaliumsulfocyanid erzeugt in Ferrosalzlös. keine Veränderung, in Ferrisalzlös. blutrote Färbung von lösl. Ferrisulfocyanid, $Fe(CNS)_2$.

3. Kobalt.

Atomgewicht 59 = Co. Entdeckt von Brand 1742.

Vork. Gediegen im Meteoreisen, gebunden als Speiskobalt, $CoAs_2$, Glanzkobalt, $CoS.As$, Kobaltblüte, $Co_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, Kobaltkies, $CoS + Co_2S_3$.

Darst. In allen Kobalterzen ist Co teilweise durch isomorphes Ni, Fe, Mn ersetzt; die Trennung von diesen Metallen geschieht wie bei der quant. Analyse, wobei man zuletzt Kobaltkobaltoxyd, Co_3O_4 , erhält, das man mit Mehlteig in kleine Würfel formt, u. zwischen Kohlenpulver glüht (Würfelkobalt).

Eigensch. Rötlichweiß, dehnbar, zähe, glänzend, vom spez. Gew. 8,5, bei 1990° schm., an der Luft beständig, gepulvert darin erhitzt zu Kobaltosalzen; Co_3O_4 verbrennend; anorg. Säuren lösen es zu Kobaltosalzen; es dient wie Nickel zum Überziehen (Verkobalten) anderer Metalle.

Zweiwertig bildet es die Kobalto- oder Kobaltoxydulverb.

Dreiwertig bildet es Kobalti- oder Kobaltoxydverb.; von den Salzen sind nur einige beständig, hingegen kennt man komplexe Salze (S. 32).

Vierwertig bildet es das schwarze Kobaltdioxyd, CoO_2 , u. das krist. orangefarbene Kobalttetracarbonyl, $Co(CO)_4$ (S. 229).

a. Legierungen des Kobalts.

Mit wenig Mn bildet es eine harte Legierung, die zu Obstmessern usw. dient; mit 15 Proz. Chrom legiert findet es als Stellite wegen seiner Härte u. Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien Anw. zu chirurg. Instrumenten u. chem. Gefäßen; Sonnenbronze u. Metallin enthalten Cu u. Al u. dienen zu Edelsteinfassungen.

b. Verbindungen des zweiwertigen Kobalts.

Kobaltoxyd, CoO , wird durch Glühen des Kobaltohydroxyds oder Kobaltcarbonats bei Luftabschluß als grünliches Pulver erhalten (s. Co_3O_4).

Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2$. Alkalilauge oder Ammoniak fällen aus Kobaltosalzlös. blaue, bas. Kobaltosalze, welche beim Stehen in rosenrotes $Co(OH)_2$ übergehen, das sich dann an der Luft zu braunem $Co(OH)_3$ oxydiert; überschüssiges NH_3 löst es unter Bild. komplexer Kobaltisalze (S. 32); von Hypohaliten wird es zu schwarzem Kobaltdioxyd, CO_2 , oxydiert (S. 320).

Kobaltosalze entstehen aus Co, CoO , $Co(OH)_2$ mit den entspr. Säuren u. sind wasserhaltig oder ionisiert (gelöst) rot, wasserfrei blau; man kann daher mit der blaßroten Lös. der Kobaltosalze Geschriebenes beim Erwärmen der Schrift lesen, da dann die Schrift blau wird durch Bild. von wasserfreien Kobaltosalzen (Sympathetische Tinte, Barometerbilder).

Kobaltosulfat, $CoSO_4 + 7H_2O$ u. Kobaltocarbonat, $CoCO_3$, entsprechen im Verhalten den betr. Ferrosalzen (S. 317), Kobaltonitrat, $Co(NO_3)_2$, findet Anw. in der Lötrohranalyse (s. S. 308).

Komplexe Kobaltosalze, z. B. $CoCl_2 + 6NH_3$ oder $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, sind unbeständig u. gehen leicht in beständige, komplexe Kobaltisalze über.

c. Verbindungen des dreiwertigen Kobalts.

Kobaltioxyd, Co_2O_3 , Kobaltsesquioxyd, wird durch schwaches Glühen von Kobaltihydroxyd oder Kobaltonitrat als schwarzes Pulver erhalten, das bei stärkerem Glühen, ebenso wie Kobaltooxyd, übergeht in schwarzes

Kobaltikobaltooxyd, Co_3O_4 , das sich gegen Säuren wie $\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3$ verhält; beide Oxyde dienen zum Blaufärben von Porzellanschmelzen u. Glas.

Kobaltihydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_3$, entsteht beim Stehen von $\text{Co}(\text{OH})_2$ an der Luft, fällt nebst schwarzem Kobaltioxyd aus Kobaltosalzlös. durch Alkalilauge + Halogen oder durch Chlorkalklös. als braunschwarzes Pulver: $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl} = \text{Co}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$.

Kobaltisalze. In Säuren löst sich Co_2O_3 u. $\text{Co}(\text{OH})_3$ bei Abkühlung mit braungelber Farbe; die dabei wahrscheinlich entstehenden Kobaltisalze gehen aber beim Verdunsten oder geringen Erwärmen der Lös. unter Entw. von O bzw. Cl in Kobaltosalze über; es sind daher nur einige bekannt, z. B. Kobaltisulfat, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, sowie seine entspr. Alaune (S. 281).

Komplexe Kobaltisalze, z. B. Kaliumkobalticyanid, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, sind sehr beständig; sie entstehen durch Oxydation (Schütteln mit Luft) der gemischten Lös. von Kobaltosalzen mit Nitriten, Cyaniden, Ammoniak u. Abdampfen zur Krist., bzw. Fällen der Lös. der Co-Salze in NH_3 durch Säuren. Kaliumkobaltinitrit, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{N}_2)_6]$, s. unten, dient als die Malerfarbe Kobalt- oder Indischgelb u. als Porzellanfarbe.

d. Erkennung der Kobaltverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz zusammengeschmolzen, geben sie schön blaugefärbte, glasartige Massen.
2. Ammoniumsulfid fällt schwarzes, in verd. HCl unl. Kobaltosulfid, CoS ; alle nur durch Ammoniumsulfid fällbaren Metalle bilden in verd. HCl lösl. Sulfide, außer Kobalt und Nickel (Methode der Trennung derselben).
3. Alkalilauge fällt blaue, bas. Kobaltosalze (s. Kobaltohydroxyd S. 319)
4. Kaliumnitrit fällt aus mit Essigsäure versetzten Kobaltosalzlös. gelbes komplexes Kaliumkobaltinitrit, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; diese Reaktion dient zur Trennung des Co vom Nickel, zum Nachweis der Kaliumverb. (S. 246).
5. Nitroso-*p*-Naphthol gibt tiefrote Fällung.
6. Komplexe Kobaltisalze geben, da sie komplexe Anionen enthalten, erst nach deren Zerstören durch Glühen die vorerwähnten Reaktionen.

4. Nickel.

Atomgewicht 58,7 = Ni. Entdeckt von Cronstedt 1750.

Vork. Gediegen im Meteoreisen; gebunden als Kupfernichel, NiAs , Nickelglanz, NiAsS , Nickelkies (Millerit), NiS , Garnierit (Gymnit), $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{13} + \text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}$, Nickelblüte, $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$; stets in den Kobalterzen.

Darst. 1. Fast nur aus Garnierit u. nickelhaltigen kanad. Magnetkiesen; dieselben werden mit CaS verschmolzen u. im Konverter (S. 315) verblasen; hierbei werden die Sulfide oxydiert u. gehen in die Schlacke, das unverändert bleibende NiS (Feinstein) wird geröstet u. das entstehende Nickelioxyd, Ni_2O_3 , mit Kohle reduziert.

2. In anderen Nickelerzen ist Ni teilweise durch isomorphes Co, Fe, Cu vertreten; die Trennung von diesen geschieht auf versch. umständliche Weise; das zuletzt erhaltene Nickelioxyd wird wie Co_3O_4 mit Kohle reduziert.

Eigensch. Silberweiß, dehnbar, vom spezif. Gew. 8,8, an der Luft beständig, bei 1450° schm., lösl. in Säuren bei Nickelosalzen, bei Luftzutritt auch in org. Säuren; siedend an der Luft zu Ni_2O_3 verbrennend.

Geschmolzenes Ni adsorbiert CO u. O, wodurch es spröde wird; durch Zusatz von wenig Al als Reduktionsmittel erhält man es rein u. dann walzbar sowie schweißbar, weshalb es jetzt so an Stelle von Ni-Legier. vielfach Anw. zu Gebrauchsgegenständen findet; auch dient es wegen seiner Silberfarbe zum Überziehen anderer Metalle usw. (Vernickelung).

Fein verteilt, durch Reduktion von NiO in Wasserstoff erhalten,

findet Ni ausgebreitete Anw. als H übertragender Katalysator in der Technik (z. B. zum Härten von flüss. Fetten) u. bei organ. Synthesen.

Zweiwertig bildet es die Nickelverb., dreiwertig die Nickelverb.; dieselben entsprechen in der Zusammensetzung u. im chem. Verhalten den Verb. des Kobalts u. werden wie diese erhalten.

Vierwertig bildet es flüss. Nickeltriacarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, u. braunes Nickeldioxyd, $\text{O}^-\text{Ni}^+\text{O}$, isomer dem grünen Nickelperoxyd des zweiwert. Nickels.

a. Legierungen des Nickels.

Legierungen mit Kupfer u. Zink sind Argentan, Alpaka, Neusilber, Pakfong, Weißkupfer, versilbert Chinasilber, Christofel, Alfenid genannt.

Legierungen mit Kupfer dienen als Nickel in u. Konstantan, mit Kupfer u. Mangan als Kruppin, Manganin, Rheotan, zu elekt. Widerständen; Nickelmünzen enthalten 75 Proz. Cu, stahlhartes Monelmetall 30 Proz. Cu; Ilium, das Cr, Cu, Mo enthält, wird von konz. Säuren kaum angegriffen; Legierungen mit Al dienen für Kirchenglocken, Legierungen mit Stahl sind Invarstahl, Nickelstahl, Platinit (s. S. 314).

b. Verbindungen des zweiwertigen Nickels.

Nickelooxyd, NiO , bildet sich beim Entladen des Eisensammlers (S. 133) u. entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ als grünes Pulver.

Nickelhydroxyd, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, wird aus Nickelosalzen durch Alkalilauge oder NH_3 als grüner, im Gegensatze zu $\text{Co}(\text{OH})_2$ beständiger, Niederschlag erhalten, lösl. in überschüss. NH_3 zu blauen komplexen Nickelosalzen. Hypochloritlös. führt es in braunes Nickeldioxyd, konz. H_2O_2 in grünes Nickelperoxyd über.

Nickelosalze sind wasserfrei gelb, wasserhaltig grün, verhalten sich wie die entspr. Ferrosalze, u. entstehen aus Ni, NiO u. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit den entspr. Säuren. **Komplexe Nickelosalze**, z. B. $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, sind unbeständig (s. unten 5).

c. Verbindungen des dreiwertigen Nickels.

Nickelioxyd, Ni_2O_3 , bildet den Überzug der pos. Eisenplatte des Eisensammlers (S. 133) u. ist ein schwarzes krist. Pulver, aus $\text{Ni}(\text{OH})_2$ erhaltbar.

Nickelhydroxyd, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ist ein schwarzes Pulver, Darst. s. $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Nickelisalze sind selbst nicht in Lös. bekannt, da Ni_2O_3 u. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sich schon in der Kälte gegen Säuren wie Dioxyde verhalten.

d. Erkennung der Nickelverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz zusammengeschnitten geben sie dunkelrote, beim Erkalten blaßgelbe, glasartige Massen.
2. Ammoniumsulfid fällt schwarzes, in verd. HCl unl. Nickelsulfid, NiS .
3. Alkalilauge fällt grünes Nickelhydroxyd, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, s. dieses.
4. Biuret-Amidin (Goßmannsches Reagenz) fällt gelöstes Ni als gelbe krist. Verb., Dimethylglyoxim (Tschugaeffsches Reagenz) fällt Ni als rote krist. Verb. (Trennung u. Nachweis neben Co).
5. Versetzt man eine Lös. von Kobalt- nebst Nickelverb. mit Kaliumcyanid (KCN) bis zur Lös. der zuerst entstandenen Fällung u. schüttelt mit Luft, so entsteht in der Lös. Kobaltkaliumcyanid, während Nickelokaliumcyanid bestehen bleibt; versetzt man nun die Lös. mit Alkalilauge + Halogen, so wird nur die Nickelverb. oxydiert u. es fällt Ni als schwarzes NiO_2 aus (Trennung u. Nachweis neben Co).

Elemente u. Verbindungen der Platingruppe.

Ruthenium. Rhodium. Palladium. Osmium. Iridium. Platin.

Außer Ruthenium u. Osmium, die sich auch als Laurit, $\text{RuS} + \text{OsS}$, finden, kommen diese Elemente nur gediegen vor, u. zwar stets miteinander legiert als Platinerz, meist in Körnchen, selten in Klumpen im angeschwemmten Sand, namentlich im Ural; Platinerz enthält bis 87 Proz.

Platin, von keinem anderen Platinmetall (d. h. Metall der Platingruppe) über 1 Proz., sowie etwas Gold, Kupfer, Eisen.

Kompakt sind sie (außer Palladium) unl. in HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , u. (außer Rhodium u. Iridium) lösl. in Königsw.; fein gepulvert lösen sich auch Rhodium u. Iridium in Königsw. u. Osmium in HNO_3 (S. 240).

Salze sind, außer Chloriden, nur beim Palladium u. Rhodium bekannt; Chloride bilden leicht komplexe Säuren u. Salze.

Miteinander legiert verhalten sie sich gegen Säuren verschieden; z. B. löst Königsw. Legierungen von Osmium mit Iridium sowie von Platin mit 30 Proz. Rhodium nicht, hingegen Legierungen von Platin mit wenig Rhodium oder Iridium (S. 241); Wasser zersetzen sie bei keiner Temperatur.

Platin, Iridium, Osmium, sind die schwerschmelzbarsten Stoffe u. dienen erstere, u. deren Legierungen miteinander, deshalb u. wegen ihrer Unlöslichkeit in Säuren, zu chem. Geräten, Stiften für künstl. Zähne usw.

Nur Ruthenium, Osmium u. Rhodium oxydieren sich beim starken Glühen an der Luft zu RuO_2 , OsO_4 u. RhO ; ihre Oxyde sind daher in der Hitze beständig, während die Oxyde der anderen Platinmetalle in Metalle u. O zerfallen, also Edelmetalle sind; die niederen Oxyde sind Basenanhydride, die höheren Oxyde meist Säureanhydride; die durch Alkalilauge aus den Chloriden fällbaren Hydroxyde sind wenig beständig.

Osmiumtetroxyd, OsO_4 , findet Anw. als oxydierender Katalysator u. seine neutr., wäss. Lös. fälschlich als Überosmiumsäure in der Mikroskopie.

Feinverteiltes Platin, Palladium, Rhodium wirken durch ihre Fähigkeit Gase zu adsorbieren als energische Katalysatoren (S. 112) u. findet namentlich Platinmohr u. Platinschwamm entspr. Anw.

In Chlor erhitzt bilden sie nach dem Grad ihrer feineren Verteilung u. der Temp. versch., krist. gelbe oder braune Chloride, z. B. PtCl_4 , PdCl_2 , RhCl_3 .

H_2S fällt aus neutralen u. sauren Lös. die dunklen Sulfide, z. B. PtS , PdS , Ir_2S_3 , Rh_2S_3 , von denen die Sulfide des Platins u. Iridiums in Alkalisulfiden zu komplexen Sulfiden lösl. sind, z. B. zu K_2PtS_2 .

Platinsulfide sind nur in Königsw., die anderen Sulfide in HNO_3 löslich.

Mit Soda u. Salpeter geschmolzen werden sie oxydiert, bzw. bilden Platin, Osmium, Ruthenium entspr. Alkalisalze, z. B. K_2PtO_3 , Na_2OsO_4 , K_2RuO_4 .

Ruthenium, Rhodium, Palladium haben das spezif. Gew. 11,9–12,3 u. heißen leichte Platinmetalle, Osmium, Iridium, Platin haben das spezif. Gew. 21,4–22,5 u. heißen schwere Platinmetalle.

Sie gehören nach dem period. System zur Eisengruppe, u. zwar zeigen die Verb. der untereinander stehenden Metalle chem. große Ähnlichkeit (S. 101); es bilden also je eine Gruppe Mn, Ru, Os, ferner Co, Rh, Ir, sowie Ni, Pd, Pt.

Alle Platinmetalle bilden wie die der Eisengruppe komplexe Salze, z. B. $2\text{KCN} + \text{Pt}(\text{CN})_4 = \text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ oder $2\text{NaCl} + \text{PdCl}_4 = \text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$; Rhodium u. Iridium, Palladium u. Platin bilden Chloride, welche wie die Salze des Kobalts u. Nickels als komplexe Ammine auftreten können.

Ruthenium u. Osmium treten zwei-, drei-, vier- u. sechswertig auf; außerdem treten sie sechswertig säurebildend auf in den Manganaten entspr. Salzen, z. B. K_2RuO_4 , Na_2OsO_4 , u. Ruthenium bildet auch siebenwertig den Permanganaten entspr. Salze, z. B. KRuO_4 .

Rhodium u. Iridium treten zwei-, drei- u. vierwertig auf.

Platin u. Palladium treten zwei- u. vierwertig als Oxyde, Chloride u. auch säurebildend auf; Platin auch dreiwertig als PtCl_3 u. sechswertig als PtO_3 .

1. Platin.

Atomgewicht 195,2 = Pt. Entdeckt von Watson 1750.

Vork. Stets gediegen, legiert mit den übrigen Platinmetallen (S. 321).

Darst. Man behandelt Platinerz mit verd. Königsw., welches Gold, Kupfer, Eisen löst; hierauf behandelt man mit starkem Königsw., welches die Platinmetalle (also auch das mit Platin legierte Iridium u. Rhodium (S. 322) löst, während die vorhandene Osmiumiridiumlegierung zurückbleibt.

Der Lös. setzt man Ammoniumchlorid zu, wodurch Pt als Ammoniumplatinchlorid, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, gemengt mit Ammoniumiridichlorid $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, fällt; die Fällung wird gegläht, worauf iridiumhaltiges Pt als poröse Masse (Platinschwamm) zurückbleibt, die im Knallgasgebläse geschmolzen wird.

Die vom Ammoniumplatinchlorid abfiltrierte Lös. enthält noch die Chloride des Palladiums, Rhodiums, Rutheniums, Iridiums, welche daraus durch Eisen gefällt u. nach versch. Methoden getrennt werden.

Der beim Lösen der Platinerze erhaltene Rückstand von Osmium-Iridium wird in O gegläht, wobei sich OsO_4 verflüchtigt u. Iridium zurückbleibt.

Eigensch. Weißes, weiches Metall vom spez. Gew. 21,5, bei 1750° schmelz., bei Weißglut schweißbar, nur in Königsw. zu PtCl_4 lösl. u. durch kein Oxydationsmittel direkt oxydierbar, daher in der Chemie zu Gefäßen, Blechen, Drähten Anw. findend; da Pt den Ausdehnungskoeffiz. des Glases hat, dienen in dieses eingeschmolzene Platindrähte zur elekt. Verb. mit den Fäden in den Glühbirnen, werden aber jetzt durch billigeren Platin ersetzt (S. 314).

Von schmelzenden Hydroxyden, Sulfiden, Nitraten, Cyaniden der Alkalimetalle wird es unter Bild. von Platinaten (S. 324) angegriffen.

Als Platinfolie oder als poröser Platinschwamm, namentlich aber als feines Pulver oder als Platinasbest, d. h. mit feinverteiltem Platin überzogener Asbest, zeigt es katalytische Eigensch.; besonders die Vereinigung vieler Gase (S. 158) beschleunigt es enorm; dies kommt daher, daß Platin versch. Gase, z. B. O u. noch mehr H, auf sich verdichtet (adsorbiert, S. 74).

Feinverteiltes schwarzes Pt (Platinschwarz, Platinmohr) fällt aus Pt-Lös. durch Zink oder Eisen oder wenn man die Lös. mit Alkalilauge u. organ. reduz. Verb., z. B. mit Traubenzucker, erhitzt.

Kolloides Platin entsteht durch elekt. Zerstäubung von Pt (S. 89) u. wird aus der so erhaltenen tiefschwarzen Lös. durch anorg. Salze gefällt.

Zweiwertig bildet es die Platino- oder Platinoxydulverb., von denen die O-Verb. das Charakter haben, vierwertig bildet es die Platini- oder Platinoxidverb., von denen die O-Verb. Säureanhydride sind.

a. Legierungen des Platins.

Mit dem Knallgasgebläse kann man direkt aus den Platinerzen eine Legier. von Platin mit Iridium u. Rhodium ausschmelzen, welche härter u. gegen Chemikalien beständiger ist wie Platin u. daher vorwiegend Anw. findet.

Mit Phosphor, Arsen, Antimon, Bor, Si u. den meisten Metallen bildet es leichtschm. Legierungen, so daß man diese Metalle u. deren leicht reduzierbare Verb. nicht in Platingefäßen glühen darf; beim Glühen mit Kohle oder Kieselerde nimmt Platin Kohle u. Si auf, wird dadurch spröde u. rissig, weshalb man Platingefäße nicht auf rußender Flamme glühen darf.

Legierungen mit Ag oder Cu dienen als Fassung für Edelsteine, mit Gold in der Zahntechnik, mit Rhodium oder Iridium zu elekt. Pyrometern.

b. Verbindungen des zweiwertigen Platins.

Platinooxyd, PtO , entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von $\text{Pt}(\text{OH})_2$ als graues Pulver, lösl. in Säuren zu Platinosalzen; stärker erhitzt zerfällt es in $\text{Pt} + \text{O}$.

Platinhydroxyd, $\text{Pt}(\text{OH})_2$, entsteht beim Erwärmen von PtCl_2 mit Alkalilauge als schwarzes Pulver, $\text{Pt}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, lösl. in Säuren zu Platinosalzen.

Platinchlorid, PtCl_2 , entsteht beim Erhitzen von H_2PtCl_6 (S. 324) als braunes, unl. Pulver, stärker erhitzt zerfallend in $\text{Pt} + \text{Cl}_2$.

Platinochlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6 , entsteht beim Verdunsten der Lös. von PtCl_2 in HCl in gelben Krist.; bildet mit CO krist. Verb., z. B. $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$.

Platinchlorwasserstoffsäure Salze oder Platinchloride entstehen aus $PtCl_2$ mit Alkalichloriden, z. B. Kaliumplatinchlorid, $K_2(PtCl_4)$, in der Photographie zum Tönen u. Platindruck (s. Oxalsäure) dienend.

Komplexe Platinosalze. Außer Platinchloriden, z. B. $Na_2(PtCl_4)$, u. Sulfplatiniten (s. unten) sind Platinocyanide, z. B. $K_2(PtC_4N_4)$ u. Platinammine, z. B. $4NH_3 + PtCl_2 = [Pt(NH_3)_4]Cl_2$, bekannt (S. 33).

c. Verbindungen des vierwertigen Platins.

Platinioxyd, PtO_2 , entsteht als schwarzes Pulver, nur lösl. in Königsw., beim Erwärmen von $Pt(OH)_4$; stärker erhitzt zerfällt es in $Pt + O_2$.

Platinhydroxyd, $Pt(OH)_4$, Platinsäure. Beim Erhitzen von Platinchloridlös. mit Alkalilauge u. folgendem Ansäuern mit Essigsäure fällt weißes $Pt(OH)_4 + 2H_2O$, das beim Trocknen in gelbes $Pt(OH)_4 + H_2O$, dann in braunes $Pt(OH)_4$ u. in schwarze Metaplatinsäure, H_2PtO_3 , übergeht.

Diese Hydroxyde lösen sich in Säuren zu den entspr. Platinisalzen, von denen die sauerstoffhaltigen noch nicht isoliert wurden, in Basen lösen sie sich zu Platinsäuren Salzen oder Platinaten, sich von der Metaplatinsäure ableitend, z. B. $Pt(OH)_4 + 2KOH = K_2PtO_3 + 3H_2O$.

Platinichlorid, $PtCl_4$, entsteht aus P mit Cl bei sehr hoher Temp. u. wird gewonnen durch Erhitzen von H_2PtCl_6 in rotbraunen, kristallin. Massen; beim Abdampfen scheidet die wäss. Lös. gelbes $PtCl_4 + 5H_2O$ ab.

Platinichlorwasserstoffsäure, $H_2PtCl_6 + 6H_2O$, Platinchlorid des Handels, erhält man beim Abdampfen der Lös. von Platin in Königsw. oder $PtCl_4$ in HCl in roten, zerfließlichen Krist., bei 250° in $PtCl_4$, bei 450° in $PtCl_2$, bei 580° in $PtCl_2$, u. weiter erhitzt in $Pt + Cl_2$ zerfallend.

Platinichlorwasserstoffsäure Salze oder Platinichloride (Chloroplatinate). Die des Kaliums, Ammoniums, Caesiums, Rubidium, sowie zahlreicher org. Basen, sind schwerlösl. in W., worauf die Anw. von H_2PtCl_6 in der qual. u. quant. chem. Analyse beruht.

Komplexe Platinisalze. Außer Platinichloriden, z. B. $K_2(PtCl_6)$ u. Sulfplatinaten (s. unten) kennt man Platiniammine, z. B. $[Pt(NH_3)_4]Cl_4$ (S. 33).

d. Erkennung der Platinverbindungen.

1. H_2S fällt aus Lös. der Platinverb. braunschwarzes Platinosulfid, PtS , oder Platinisulfid, PtS_2 , beide nur lösl. in Königsw., ferner lösl. in Alkalisulfiden zu Alkalisulfplatiniten, z. B. $K_2(PtS_2)$ oder Alkalisulfplatinaten, z. B. zu $K_2(PtS_2)$.

2. Aus Lös. der Platinverb. in Königsw. fallen Kalium- oder Ammoniumsalze gelbe, platinichlorwasserstoffsäure Salze (S. 246,2); aus neutralen Lös. fällt Zink oder Ferrosulfat schwarzes feinverteiltes Pt.

2. Palladium.

Atomgewicht 106,7 = Pd. Entdeckt von Wollaston 1803.

Vork. u. Darst. s. S. 323. Weißes Metall, vom spezif. Gew. 11,9, bei 1540° schm., nur feinverteilt lösl. in konz. HCl, HNO_3 , H_2SO_4 zu braunen, krist. Palladosalzen, z. B. zu Palladosulfat, $Pd(SO_4)$.

Als Blech oder Draht auf 100° in H erhitzt nimmt es beim Abkühlen etwa das 600fache Volumen H auf u. ebenso als Kathode, an der sich H entwickelt; es bildet so, ohne sein Aussehen zu ändern, mit dem H eine feste Lös.

Als Palladiumschwarz (Palladiummohr S. 323) oder porös als Palladiumschwamm, nimmt es bei gew. Temp. etwa das 400fache, bei 100° etwa das 900fache, in kolloider Lös. etwa das 3000fache seines Volums Wasserstoff auf; dieser sog. Palladiumwasserstoff ist so wirksam wie nasz. H u. dient zur Reduktion organ. Verb. im kleinen (s. Nickel S. 320). Feinverteiltes Pd wirkt auch als Katalysator bei Oxydationen (s. Wasser S. 158).

Legierungen mit Ag dienen als Zahnplombe, mit Rhodium als Glanzsilber zu Metallspiegeln (s. Rhodium), reines Pd dient zu glänzend bleibenden Metallskalen.

Zweiwertig tritt es in den beständigen Palladoverb., vierwertig in den wenig beständigen Palladiverb. auf.

a. Verbindungen des Palladiums.

Palladooxyd, PdO, ein schwarzes Pulver, unl. in Basen, lösl. in Säuren zu Palladosalzen, entsteht beim Erwärmen von Pd(OH)₂.

Palladohydroxyd, Pd(OH)₂, fällt durch Alkalilauge aus PdCl₂ als schwarzes Pulver, das in Fetten kolloid gelöst als Leptynol med. Anw. findet.

Palladojodid, PdJ₂, fällt durch Palladosalze aus Jodidlös. als schwarzes Pulver (Nachweis u. quant. Best. von Jodiden neben Bromiden u. Chloriden).

Palladochlorid, PdCl₂, entsteht beim Abdampfen der Lös. von Pd in Königsw. u. bildet mit 2H₂O braunrote Krist., die bei 100° wasserfreie, braunschwarze Massen geben. Es dient zum Nachweis von CO (S. 230,1); mit Alkalichloriden bildet es komplexe Salze, z. B. Kaliumpalladochlorid, K₂(PdCl₄), die abzuleiten sind von der

Palladochlorwasserstoffsäure, H₂PdCl₄, die frei unbekannt ist.

Palladioxyd, PdO₂, ein schwarzes Pulver, sich wie Mangandioxyd verhaltend, entsteht beim Erwärmen von

Palladihydroxyd, Pd(OH)₂, das aus Lös. von PdCl₂ durch Alkalilauge als rotbraunes Pulver ausfällt.

Palladichlorid, PdCl₄, ist nur in Lös. bekannt, durch Königsw. aus Pd entstehend; aus der Lös. scheiden Alkalichloride schwerl. komplexe Verb. ab, z. B. Kaliumpalladichlorid, K₂PdCl₆, die zu betrachten sind als Salze der

Palladichlorwasserstoffsäure, H₂PdCl₆, die frei unbekannt ist.

b. Erkennung der Palladiumverbindungen.

H₂S fällt braunschwarzes Palladosulfid, PdS; aus dessen Lös. in HCl wird durch Alkalijodide schwarzes Palladojodid, PdJ₂, gefällt (S. 230,1).

3. Iridium.

Atomgewicht 193,1 = Ir. Entdeckt von Tennant 1804.

Vork. u. Darst. s. S. 323. Silberweißes Metall, hart, vom spezif. Gew. 22,4, bei 2350° schm., unl. in Säuren u. in Königsw.; s. ferner S. 322.

Iridiumgefäße sind schwerer schmelzbar u. widerständiger wie Platingefäße; feinverteiltes Ir dient zum Schwarzbrennen von Glas u. Porzellan.

Legierungen mit Os dienen zu Spitzen von Goldschreibfedern.

Iridiumhydroxyde Ir(OH)₃, Ir(OH)₄ fallen als in Königsw. lösl. grüne und blaue Pulver aus den entspr. Chloriden durch Alkalilauge.

Iridiumoxyde, IrO, Ir₂O₃, IrO₂, entstehen beim vorsichtigen Erhitzen ihrer Hydroxyde als dunkle Kristallpulver, erstere bilden dabei zuerst IrO₂ u. dieses schließlich Ir + O₂.

Iridiumchloride, IrCl₃, IrCl₄, IrCl₅ (Darst. S. 322), sind dunkle Kristallpulver, die komplexe Salze bilden, z. B. Na₂IrCl₅ (2NaCl + IrCl₄), K₃IrCl₆ (3KCl + IrCl₃), (NH₄)₂IrCl₆ (2NH₄Cl + IrCl₄), die rötlich, grün, braun gefärbt sind (wegen dieses Farbenwechsels der Name Iridium).

Iridiumchlorwasserstoffsäure, H₂IrCl₆, entsteht beim Lösen der Ir-Oxyde in Königsw. u. Abdampfen der Lös. als schwarzes Kristallpulver, lösl. in W., mit Basen komplexe Salze bildend.

Iridiumsulfid, Ir₂S₃, fällt durch H₂S aus neutralen u. sauren Lös. der Ir-Verb. als braunes Pulver, lösl. in HNO₃.

4. Rhodium.

Atomgewicht 102,9 = Rh. Entdeckt von Wollaston 1804.

Vork. u. Darst. s. S. 233. Silberglänzendes, dehnbares Metall vom spezif. Gew. 12,6, bei 2000° schm., unl. in Säuren u. Königsw.; es adsorbiert H u. kann auch als Katalysator wirken; s. ferner S. 322.

Legierungen mit Pt sind lösl. in Königsw., bei mehr wie 30 Proz. Rh. hingegen darin unl. (S. 322); Legier. mit Au dienen als Glanzgold, Poliergold, mit Pt oder Pd als Glanzsilber zur Darst. von Metallspiegeln, d. h. von beim Einbrennen glänzend bleibenden Metallbelägen auf Porzellan u. Glas; Drähte aus Platin oder Platinrhodium bilden als Thermosäulen das Pyrometer von Le Chatelier.

Rhodiumoxyd, RhO , entsteht beim Glühen von Rh an der Luft u. ist wie RhO_2 unl. in Säuren u. Basen; Rh_2O_3 bildet mit Säuren Salze; sie sind dunkle Kristallpulver, deren entspr. Hydroxyde nicht bekannt sind.

Rhodiumchlorid, RhCl_3 , die einzige Verb. mit Chlor, entsteht aus Rh. mit Chlor als braunes Kristallpulver, unl. in Säuren u. Königsw.; es wird von Alkalilauge nicht zersetzt u. bildet mit Alkalichloriden rote komplexe Salze, z. B. K_2RhCl_5 (rosos Rose, daher der Name Rhodium).

Rhodiumsulfid, Rh_2S_3 , fällt durch H_2S als schwarzes Pulver aus neutralen u. sauren Lös. der Rh-Verb. u. ist lösl. in HNO_3 .

5. Ruthenium.

Atomgewicht 101,7 = Ru. Entdeckt von Claus 1845.

Vork. u. Darst. S. 323. Stahlgraues, hartes u. sprödes Metall vom spezif. Gew. 12,3, bei etwa 2400° schm. u. sich dabei oxydierend (s. unten), ist unl. in Säuren, lösl. in Königsw. zu RuCl_3 ; s. ferner S. 322.

Rutheniumhydroxyde. Braunes $\text{Ru}(\text{OH})_3$ u. blaues $\text{Ru}(\text{OH})_4$, fallen aus den betr. Chloriden durch Alkalilauge, sind lösl. in Königsw., geben erhitzt die entspr. schwarzen Oxyde Ru_2O_3 u. RuO_2 , welche nebst RuO nur lösl. in Königsw. sind; RuO entsteht durch Reduktion der anderen Oxyde mit H.

Rutheniumtetroxyd, RuO_4 , entsteht durch starkes Glühen von Ru in O; es verflüchtigt sich beim Leiten von Cl in eine erwärmte Lös. von Kaliumruthenat in goldgelben, ozonartig riechenden Krist., in W. neutral lösl., in Basen lösl. zu Ruthenaten oder Perruthenaten z. B. K_2RuO_4 oder KRuO_4 ; diese leiten sich ab von den unbekanntenen Oxyden, RuO_3 u. Ru_2O_7 (bzw. von deren unbek. Säuren H_2RuO_4 u. HRuO_4) u. werden wie die entspr. Mn-Verb. erhalten.

Rutheniumchloride. RuCl_2 bildet schwarzbraune, RuCl_3 gelbe Kristallmassen; letzteres bildet mit Alkalichloriden komplexe Salze, z. B. K_2RuCl_5 ; Rutheniumtetrachlorid ist nur als komplexe Verb. K_2RuCl_6 bekannt, die durch Erhitzen von Ru mit KCl in Chlor entsteht.

Rutheniumsulfid, RuS , fällt durch H_2S als schwarzes Pulver aus neutralen u. sauren Lös. der Ru-Verb. u. ist lösl. in HNO_3 .

6. Osmium.

Atomgewicht 190,9 = Os. Entdeckt von Tennant 1803.

Vork. u. Darst. S. 323. Stahlgraues, sehr hartes Metall, vom spezif. Gew. 22,5 (der schwerste aller Stoffe), bei 2700° schm. u. sich bei Luftzutritt zu OsO_4 oxydierend; feingepulvert lösl. in HNO_3 oder Königsw. zu OsO_4 .

Es findet Anw. legiert mit Ir (S. 325); s. ferner S. 322.

Osmiumhydroxyd, $\text{Os}(\text{OH})_4$, die einzige HO-Verb., fällt bei Reduktion der Lös. von OsO_4 in Alkalilauge als schwarzes Pulver, das bei 100° in sein blauschwarzes Anhydrid OsO_2 übergeht.

Osmiumoxyde, OsO , Os_2O_3 , OsO_2 , geben mit HNO_3 oder Königsw. oder beim starken Glühen an der Luft OsO_4 u. können aus diesem durch Reduktion erhalten werden. Sie bilden dunkle, kristallin. Pulver.

Osmiumsaurer Salze oder Osmate (Darst. S. 323) leiten sich ab vom unbekanntenen OsO_3 , bzw. H_2OsO_4 , u. sind dunkelviolette, krist. Pulver.

Osmiumtetroxyd, OsO_4 , fälschlich Osmium- oder Überosmiumsäure genannt, entsteht beim Glühen von Os, bzw. dessen niederen Oxyden, an der Luft u. bildet chlorähnlich riechende Prismen (osme Geruch), deren Dämpfe schwer schädigen; es ist in Basen ohne Salzbild., in W. neutral lösl.; letztere Lös. dient in der Mikroskopie zum Härten u. Färben, da org. Stoffe (namentlich Fette) u. andere reduz. Stoffe schwarzes $\text{Os}(\text{OH})_4$ abscheiden.

Es ist ein hervorragender Sauerstoffüberträger, wobei es vorübergehend in OsO_2 übergeht u. dient daher als Katalysator bei Oxydationen.

Osmiumchloride, OsCl_2 , OsCl_3 , OsCl_4 (Darst. S. 323), sind braune Kristallmassen, verhalten sich wie die Chloride des Ru u. bilden auch entspr. komplexe Salze.

Osmiumsulfid, OsS , fällt durch H_2S als schwarzes Pulver aus neutralen u. sauren Lös. der Os-Verb. u. ist lösl. in HNO_3 .

Das Element Gold und seine Verbindungen.

Gold gehört im period. System zur Silbergruppe, tritt aber nur einwertig in den Auroverb. u. dreiwertig in den Auriverb. auf.

Von seinen unbeständigen einwertigen Verb. sind nur die Halide denen des Silbers ähnlich, in seinen beständigen dreiwertigen Verb. schließt es sich ganz den Elementen der Platingruppe an, wie auch in seiner Ordnungsnummer 79 an die des Platins 78 (S. 101).

Es wird wie Pt beim Glühen an der Luft nicht oxydiert, zersetzt W. auch bei hoher Temp. nicht, ist nur in Königsw., fein verteilt auch in Chlorw. löslich zu Aurichlorid, AuCl_3 , in Kaliumcyanidlös. bei Luftzutritt zu Kaliumaurocyanid, $\text{KAu}(\text{CN})_2$, u. bildet außer diesem komplexen Salz noch andere.

Seine Oxyde zerfallen beim starken Erhitzen in Gold u. Sauerstoff; die Oxyde, bzw. Hydroxyde des dreiwertigen Golds sind Säureanhydride, bzw. Säuren; die des zweiwert. Golds sind indifferent Verb.

H_2S fällt schwarze Sulfide AuS u. Au_2S_3 , lösl. in Königsw. u. Sulfiden.

Gold oder Aurum.

Atomgewicht 197,2 = Au. Schon im Altertum bekannt.

Vork. Gediegen, eingesprengt in den Quarzgängen kristallinischer Gesteine (Berggold), selten in Krist., meist sehr fein verteilt; in dem durch Verwitterung der betr. Gesteine gebildeten Sande (Seifen- oder Waschgoldsand), daher in jedem Flußsand u. im Meerwasser.

Darst. von Rohgold. 1. Das zerstampfte Gestein, bzw. der Goldsand, werden mit W. geschlämmt, wobei das Gold zurückbleibt (Goldwäscherei); dieses Verfahren wird wegen großer Goldverluste jetzt fast stets mit dem Amalgamverfahren verbunden.

2. Man entzieht das Gold durch Reiben mit Quecksilber, mit dem es sich amalgamiert, u. entfernt letzteres durch Destillation.

3. Feinverteiltes Au enthaltende oder goldarme, bzw. schon vorher der Amalgamierung unterworfen Gesteine werden mit wäss. Kaliumcyanidlös. bei Luftzutritt ausgezogen (Cyanidlaugerei), wodurch das Au als Kaliumaurocyanid, $\text{KAu}(\text{CN})_2$, in Lös. geht (s. oben) u. daraus durch Zn oder den elekt. Strom abgeschieden wird.

4. Die gerösteten Gesteine werden mit Chlorw. behandelt u. aus der entstehenden Lös. von Aurichlorid, AuCl_3 , das Gold durch Holzkohle oder Ferrosulfat abgeschieden: $\text{AuCl}_3 + 3\text{FeSO}_4 = \text{Au} + \text{FeCl}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Darst. von Reingold (Feingold). Rohgold enthält noch Ag, Cu usw. u. wird davon getrennt nach folgenden Methoden (sog. Goldscheidung).

a. Durch Schmelzen mit 3 T. Silber u. Kochen dieser Legierung mit HNO_3 (Quartation, s. S. 241) oder mit H_2SO_4 (Affination).

Auch der Anodenschlamm der elektrolyt. Cu- u. Ag-Reinigung, sowie goldhaltiges Blicksilber werden ähnlich auf Gold verarbeitet.

b. Analog dem Reinkupfer, durch Elektrolyse von Anodenplatten aus Rohgold in einer Lös. von $\text{AuCl}_3 + \text{HCl}$. c. Man löst Rohgold in Königsw., fällt mit Ferrosulfat, worauf das als braunes Kristallpulver abgeschiedene Gold durch Schmelzen mit Borax u. Salpeter in Stücke übergeht.

Eigensch. Gelbes, glänzendes, weiches, kristallin. Metall, vom spezif. Gew. 19,3, bei 1060° zu einer grünlichen Flüss. schm. u. dabei etwas flüchtig; es ist neben Ag u. Cu der beste Leiter für Elekt. u. Wärme u. kann zu sehr dünnen Blättchen (Blattgold, Aurum foliatum) ausgehämert werden, die mit grünlicher Farbe durchsichtig sind. Chem. Eigensch. s. S. 332.

Kolloides Gold, welches mit W. blaue bis purpurrote Lös. gibt, wird durch Einw. einiger org. Reduktionsmittel auf Aurichloridlös. erhalten, sowie durch elekt. Zerstäubung von Gold (Elektroauriol).

Auch viele org. Stoffe fallen aus Goldlös. dunkles kolloides Au (Vergolden oder Tönen fotogr. Papiere, Purpurfärbung der Haut durch Goldlös.). Goldpurpur (S. 329) u. Rubinglas (S. 261) sind feste Lös. von kolloidem Gold.

a. Legierungen des Golds.

Gold legiert man für Schmucksachen u. Münzen usw. mit Silber oder Kupfer, wodurch es härter u. schmelzbarer wird, ohne daß die Farbe leidet.

Legier. mit Rhodium S. 325, mit Platin S. 323, Quartation S. 241.

Den Goldgehalt der Legierungen (Feingehalt S. 275) gab man früher in Karaten an (Reines Gold = 24 Karat); zu guten Goldwaren gebrauchte Legierung ist 14 karätig, d. h. besteht aus 14 T. Gold u. 10 T. Kupfer.

Jetzt bezeichnet man den Goldgehalt durch Tausendstel; Reichsgoldmünzen haben einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$, d. h. enthalten $\frac{1}{10}$ Kupfer.

Audere Metalle vergoldet man galvanisch oder mit Goldamalgam (s. Silber) oder durch Aufwalzen von Gold (Plattieren), nichtmetallische Gegenstände überzieht man mit Klebstoffen u. dann mit Blattgold.

Der Feingehalt gew. Goldwaren ist durch die Strichprobe annähernd feststellbar, d. h. beim Reiben derselben auf dem Probierstein (einem schwarzen Kieselschiefer) entstehen Striche mit einer dem Goldgehalt entspr. Farbe, die dann mit Strichen von bekannten Goldlegierungen (Probiernadeln) verglichen werden, meist unter gleichzeitigem Behandeln der Striche mit Königsw.

b. Verbindungen des einwertigen Golds.

Aurooxyd, Au_2O , entsteht durch Alkalilauge aus $AuCl$ u. Erwärmen von $Au(OH)$ als dunkelviolett Pulver, bei 250° in $Au_2 + O$, durch HCl in Au u. $AuCl_3$ (bzw. $HAuCl_4$) zerfallend, mit Säuren u. Basen sich nicht verbindend.

Aurohydroxyd, $Au(OH)$, fällt aus durch SO_2 reduzierten, komplexen Aurisalzlös. durch Alkalilauge als violett Pulver, in reinem W. mit blauer Farbe kolloid lösl., gegen Säuren u. Basen sich wie Au_2O verhaltend.

Aurochlorid, $AuCl$, entsteht beim Erhitzen von Aurichlorid, $AuCl_3$, auf 180° als weißes Pulver, unl. in W., sich beim Glühen in $Au + Cl$, beim Kochen mit W. in lösl. $AuCl_3 + 2Au$ spaltend; mit Alkalihaliden bildet es komplexe Salze.

Komplexe Aurosalze. Außer Aurohaliden, z. B. $K(AuBr_2)$ u. Sulfoauriten (s. S. 329₂), Auroamminen (s. unten) u. Auroammoniumchlorid $(NH_3Au)Cl$, sind auch komplexe Aurocyanide, z. B. $K(AuC_2N_2)$ bekannt.

c. Verbindungen des dreiwertigen Golds.

Aurioxyd, Au_2O_3 , Goldsäureanhydrid, entsteht beim Erwärmen von $Au(OH)_3$ u. durch Einw. konz. HNO_3 auf Magnesiumaurat (s. unten): $Mg(AuO_2)_2 + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O + Au_2O_3$, als braunes Pulver, das sich gegen Säuren u. Basen wie $Au(OH)_3$ verhält, u. bei 250° in $Au_2 + 3O$ zerfällt.

Aurihydroxyd, $Au(OH)_3$, Goldsäure, entsteht durch verd. HNO_3 aus Magnesiumaurat: $Mg(AuO_2)_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = Mg(NO_3)_2 + 2Au(OH)_3$, als rötbraunes Pulver, das sich am Lichte unter O-Entw. zersetzt; es ist lösl. in Säuren zu unbeständigen Aurisalzen, in Alkalilauge zu Alkaliauraten.

Durch Einw. von NH_3 -Lös. auf $Au(OH)_3$ oder auf $AuCl_3$ entsteht Knallgold, $NH^+Au^-NH_2$, als braungrünes, leicht explodierendes Pulver.

Goldsaure Salze oder Aurate leiten sich von der frei nicht bekannten Metagoldsäure, $HAuO_3$, ab. Erwärmt man Aurichloridlös. gefinde mit Magnesiumoxyd, so erhält man eine gelbe Fällung von Magnesiumaurat, $Mg(AuO_2)_2$; wird Aurichloridlös. mit Alkalilauge versetzt, so fällt Aurihydroxyd, das sich im Überschuß der Alkalilauge zu Kaliumaurat, $KAuO_2$, löst, u. beim vorsichtigen Abdampfen in gelben Nadeln erhalten wird.

Aurichlorid, $AuCl_3$, braunes Goldchlorid, entsteht beim Erhitzen von Goldpulver in Chlorgas als braune, kristallin., zerfließliche Masse, lösl. in

W., Wg., Ac., trocken erhitzt in $\text{Cl}_2 + \text{AuCl}$ (s. dieses) zerfallend; beim Verdunsten seiner wäss. Lös. scheidet es sich als $\text{AuCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ in gelben Nadeln ab, beim Kochen der Lös. zerfällt es teilweise in $\text{AuCl} + \text{Cl}_2$.

Aurichlorwasserstoffsäure, HAuCl_4 , gelbes Goldchlorid, scheidet sich mit 4 Mol. H_2O in gelben Krist. ab beim Verdampfen der Lös. von Gold in Königsw., oder von AuCl_3 mit überschüssiger HCl .

Aurichlorwasserstoffsäure Salze oder Chloraurate (fälschlich Aurichloride) entstehen beim Abdampfen der Lös. von Aurichlorid u. den entspr. Metallchloriden in gelben Krist., z. B. Natriumaurichlorid, $\text{NaAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, das Goldsalz der Photographen, aus $\text{AuCl}_3 + \text{NaCl}$.

Komplexe Aurisalze. Außer Chlorauraten kennt man komplexe Auricyanide, z. B. Kaliumauricyanid, $\text{K}(\text{AuC}_4\text{N}_4)$ u. Auriammine, z. B. Auritriamminohydroxyd $\text{Au}[\text{Au}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_2]$ (S. 33) u. Sulfaurite (s. unten).

d. Erkennung der Goldverbindungen.

1. Zink, Eisen, Kupfer, Silber u. wie auch viele reduz. Stoffe, z. B. FeSO_4 , As_2O_3 , SO_2 , Oxalsäure, fällen aus neutraler oder saurer Goldlös. Au als braunes, glanzloses Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt.

2. H_2S fällt aus den neutralen u. sauren kalten Lös. der Goldverb. schwarzes Aurisulfid, Au_2S_3 , nebst Aurosulfid, Au_2S , beide nur lösl. in Königsw zu AuCl_3 u. in Alkali- u. Ammoniumsulfid zu Sulfauriten u. Sulfauraten, z. B. KAuS u. KAuS_2 ; aus heißen Lös. fällt H_2S feinverteiltes Au nebst S.

3. Stannochloridlös. fällt aus Goldlös. eine purpurrote Adsorptionsverb. von Zinnhydroxyden u. kolloidem Gold, als Cassiusscher Goldpurpur zur Porzellanmalerei u. Goldrubinglasdarst. dienend.

Dritte Abteilung: Organische Chemie.

Konstitution.

Die Zahl der bekannten Verb. des Kohlenstoffs ist viel größer (etwa 190 000) als die der Verb. aller anderen Elemente zusammen (etwa 40 000), so daß man dieselben gesondert als organ. Chemie betrachtet.

Nur etwa ein Fünfzigstel dieser Verb. kommt in der Natur vor, die anderen sind synth. Produkte u. täglich werden neue dargestellt.

Die organische Chemie betrachtete früher nur die verbrennbaren Verb. des Pflanzen- u. Tierreiches, von denen man glaubte, allein der Lebensprozeß könne sie erzeugen; nachdem aber Wöhler 1828 den Harnstoff, ein Lebensprodukt, aufbauen lehrte, kam man zur Einsicht, daß für die Produkte der belebten und unbelebten Natur gleiche Gesetze gelten.

Am Aufbau org. Verb. beteiligen sich selten mehr wie 4—5 Elemente u. tausende bestehen nur aus C u. H u. heißen Kohlenwasserstoffen (= K. W.).

Hingegen ist die Zahl der Atome, welche die Mol. bildet, im Gegensatz zu anorg. Verb. oft sehr groß; z. B. enthält Stearin $\text{C}_{57}\text{H}_{115}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$, 173 Atome, das synth. erhaltene Depsid $(\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_7)_7\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_{11}$ sogar 402 Atome.

Hauptursache der großen Anzahl von C-Verb. ist die Eigenschaft der C-Atome, im Gegensatz zu den Atomen anderer Elemente, sich miteinander in fast unbegrenzter Anzahl verketten zu können. Diese Verb. sind fast alle beständig, während die wenigen anorg. Verb. mit einer größeren Zahl gleicher Atome in der Mol. unbeständig sind (s. Cl_2O_4 , $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$ usw.).