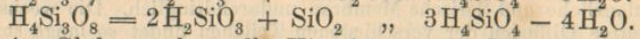
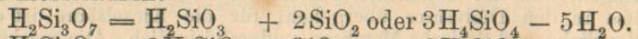


Triokieselsäuren:



Beim Glühen gehen alle Kieselsäuren in SiO_2 über.

Kieselsaure Salze oder Silikate. Die in der Natur vorkommenden Silikate leiten sich meistens von den Polyokieselsäuren und nur in geringer Anzahl von der Ortho- oder Metakieselsäure ab; dieselben bilden den Hauptbestandteil vieler Felsarten, namentlich der kristallinen Gesteine.

Künstlich werden Silikate durch Zusammenschmelzen der Basen oder Karbonate mit Kieselsäureanhydrid als amorphe glasartige, Massen erhalten, die mit Ausnahme der Alkalisilikate in Wasser unlöslich sind und von Säuren unter Kieselsäureabscheidung zersetzt werden.

Von den natürlichen Silikaten werden nur wenige von Säuren zersetzt, die meisten werden gar nicht angegriffen. Solche Silikate müssen zur Bestimmung der in ihnen enthaltenen Metalle aufgeschlossen, d. h. durch Säuren zersetzbar gemacht werden, was durch Schmelzen der äußerst feingepulverten Substanz mit trockenem Natriumkarbonat geschieht, z. B.

Erkennung der Kieselsäure und der Silikate. Schmilzt man ein Silikat am Öhre eines Platindrahtes mit Phosphorsalz (s. dieses) zusammen, so lösen sich die Basen in dem entstandenen Metaphosphat auf, während die Kieselsäure ausgeschieden wird und als undurchsichtige Masse, als sogen. Kieselskelett, in der sonst klaren Perle umherschwimmt. Die gleiche Reaktion giebt auch die reie Kieselsäure und Kieselsäureanhydrid.

Na(NH₄)₂SO₄
+ 4H₂O

II. Metalle.

Obwohl sich keine strenge Grenze zwischen Nichtmetallen und Metallen ziehen läßt, so zeigen beide Körperklassen in ihrem Gesamtverhalten doch deutlichen Gegensatz und die Metalle in ihren Eigenschaften viel mehr Übereinstimmung, als die Nichtmetalle.

Physikalische Eigenschaften. Die Metalle sind undurchsichtig, nur einige lassen in ganz dünnen Schichten Licht durch.

Im zusammenhängenden Zustande, besonders wenn die Oberfläche poliert ist, haben sie einen eigentümlichen Glanz, welchen man Metallglanz nennt, im feinverteilten Zustande bilden sie dunkle Pulver.

Sie sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität, und mit Ausnahme des Quecksilbers, bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Die Farbe der meisten Metalle ist sehr gleichartig und schwankt vom reinen Weiß des Silbers bis zum bläulichen Grau des Bleis; Kupfer hat eine rote, Gold, Calcium und Strontium haben eine gelbe Farbe.

Die meisten Metalle kristallisieren im regulären Systeme; nur einige, die schon metalloiden Charakter besitzen, sind nicht regulär; so kristallisiert das Antimon, Arsen und Wismut im hexagonalen, das Zinn im quadratischen Systeme.

Das spezifische Gewicht der Metalle ist sehr verschieden und schwankt von 0,59, dem spez. Gew. des Lithiums, bis 22,5, dem spez. Gew. des Osmiums. Die Metalle, deren spez. Gew. unter 5 ist, werden leichte Metalle, die übrigen schwere Metalle genannt.

Die meisten Metalle sind geschmeidig und zähe und können daher in dünne Blättchen ausgeschlagen und in Drähte ausgezogen werden; nur wenige, wie Arsen, Antimon, Wismut, Zinn, welche zugleich einen metalloiden Charakter haben, sind spröde und lassen sich pulvern.

Alle Metalle sind schmelzbar, einige allerdings erst bei der hohen Temperatur des Knallgasgebläses (S. 72) Quecksilber hat den niedrigsten Schmelzpunkt, nämlich bei -40° , Zink schmilzt bei 423° , Platin bei 1770° , Iridium bei 1950° , Chrom erst bei einer Temperatur, bei welcher Platin verdampft.

Alle Metalle lassen sich in Dampfform überführen; ihre Flüchtigkeit entspricht ihrer Schmelzbarkeit; so verdampft Quecksilber bei 360° , Zink bei ca. 1000° ,

Platin und die übrigen schwerschmelzbaren Metalle lassen sich im elektrischen Ofen verdampfen.

Der elektrische Ofen besteht aus einem Kalkblock mit einer Vertiefung, welche mit 10 mm dicken Magnesia- und dann mit ebenso dicken Kohlenplatten ringsum geschlossen ist; durch den Kalkblock gehen 2 Kohlenstäbe, durch die der elektrische Strom geleitet wird, wodurch der Innenraum auf 3000° und höher erhitzt werden kann, ohne dass die in demselben befindlichen Stoffe der Wirkung der Elektrizität ausgesetzt werden.

Kein Metall ist als solches löslich; wenn sich ein Metall in Säuren, Alkalien etc. auflöst, so findet stets eine chemische Vereinigung desselben mit einem Bestandteil des Lösungsmittels statt, und in der Lösung ist ein Oxyd oder Salz, nicht aber mehr das Metall als solches enthalten.

Chemische Eigenschaften. Die Metalle können sich sowohl unter sich als mit den Nichtmetallen verbinden.

Die Verbindungen der Metalle unter sich heißen Legierungen und zeigen den Metallglanz und andere physikalische Eigenschaften der einfachen Metalle. Die Legierungen der Metalle mit Quecksilber heißen Amalgame; ihr Schmelzpunkt liegt immer über dem des Quecksilbers.

Die Metalle verbinden sich unter einander in geschmolzenem Zustande in beliebigen Verhältnissen, bilden also physikalische Gemische (S. 38) und besitzen dann im allgemeinen die mittleren Eigenschaften der Metalle, die sie zusammensetzen.

Die Farbe der Legierungen ist verschieden, je nach dem Verhältnisse der Mischungsbestandteile; die Härte und Zähigkeit ist meist größer als die der einzelnen Metalle, der Schmelzpunkt dagegen niedriger, ja oft sogar niedriger als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden, in der Legierung enthaltenen Metalles; so schmilzt z. B. eine Legierung von 2 Tln. Wismut, 1 Tl. Zinn und 1 Tl. Blei (sog. Wood'sches Metall) schon bei 95°, während reines Wismut bei 270°, Zinn bei 235°, Blei bei 334° schmilzt. Das spez. Gew. ist meist größer als das mittlere spez. Gew. der einzelnen Metalle; es erfolgt demnach bei der Vereinigung eine Verdichtung, was nebst der Schmelzpunktserniedrigung auf chemische Vorgänge bei der Bildung der Legierungen schließen lässt.

In den Verbindungen der Metalle mit den Nichtmetallen (den Metalloxyden-, sulfiden-, -chloriden etc.) sind die Eigenschaften der Metalle verschwunden. Während die Oxyde der Nichtmetalle fast alle zu den säurebildenden gehören, bilden bei den Metallen nur

einige höhere Oxyde Säuren, während die meisten Metall-oxyde basischen Charakter zeigen. Die Verbindungen der Metalloide mit Wasserstoff sind gasförmig, die der Metalle sind pulverförmig, mit Ausnahme von Palladium-, Natrium-, und Kaliumwasserstoff, welche sich wie Legierungen verhalten.

Die Verbindungen mit Bor, Silicium und Kohlenstoff (die Boride, Silicide und Carbide) sind selbst bei den Temperaturen des elektrischen Schmelzofens nicht flüchtig.

Nach dem chemischen Verhalten zerfallen die Metalle in zwei Abteilungen:

1. Unedle Metalle. Einige derselben oxydieren sich schon beim Liegen an trockener oder feuchter Luft, alle aber beim Erhitzen an der Luft, sie zersetzen das Wasser entweder bei gewöhnlicher Temperatur (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle), oder bei höherer Temperatur (Ausnahme Blei, Wismut und Kupfer).

2. Edle Metalle. Dieselben zeigen eine geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, verändern sich weder an feuchter noch an trockener Luft, zersetzen das Wasser weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, und ihre indirekt erhaltenen Oxyde zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Hierher gehören Silber, Gold, Platin; auch Quecksilber und einige seltene Platinmetalle, die sich zwar beim Erhitzen an der Luft oxydieren, aber beim Glühen wieder in Sauerstoff und Metall zerfallen, zählt man meist dazu.

Vorkommen. 1. Frei (gediegen oder regulinisch) finden sich jene Metalle, welche eine geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigen und sich durch atmosphärische Einflüsse nicht oder nur wenig verändern. Gediegen finden sich Gold, die Platinmetalle, Quecksilber, Silber, Kupfer, Arsen, Antimon, Wismut, Blei und sehr selten das Eisen.

2. Die meisten Schwermetalle finden sich als Erze, d. h. mit Sauerstoff, Schwefel, Tellur, Arsen, Antimon verbunden. Auch die gediegen vorkommenden Metalle finden sich außerdem als Erze, nur Gold und die Platinmetalle kommen fast ausschließlich gediegen vor. Die Schwermetalle und ihre Erze finden sich besonders in Rissen oder Spalten der älteren Gesteinschichten.

3. Die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle (nächster Abschnitt) finden sich gleichfalls nicht gediegen; meist finden sie sich als Silikate, und diese bilden die Hauptmasse der Gesteine, aus welchen die feste Erdrinde zusammengesetzt ist. Diese besteht hauptsächlich aus Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium, verbunden mit Silicium und Sauerstoff (S. 4); da sich aus diesen Silikaten die Metalle nur sehr schwierig darstellen lassen, so benutzt man dieselben nicht zur Gewinnung der Metalle, sondern andere, allerdings nur in kleinerer Menge vorkommende Verbindungen.

Darstellung. 1. Die Alkali-, Erd- und Erdalkalimetalle lassen sich durch Elektrolyse einiger ihrer Verbindungen, eventuell durch Erhitzen ihrer Chlorverbindungen mit Natriummetall erhalten.

2. Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen.

Metalloxyde werden meist durch Erhitzen mit Kohle reduziert; bei den Oxyden der seltenen Metalle gelingt dies unter Mitwirkung des elektrischen Flammenbogens.

Metallsulfide werden entweder durch Erhitzen an der Luft in Sauerstoffverbindungen übergeführt (Röstarbeit) und dann mit Kohle reduziert oder durch Erhitzen mit anderen Metallen zersetzt (Niederschlagsarbeit). Manche Metalle gewinnt man durch Ausschmelzen (Wismut) oder Destillation (Quecksilber) oder Auflösen der Erze und Fällern mit anderen Metallen; so fällt z. B. aus einer Kupfersulfatauflösung Eisen metallisches Kupfer, während das Eisen als Eisensulfat gelöst wird.

Einteilung. Die Metalle zerfallen in verschiedene Gruppen, deren einzelne Glieder unter sich grose Übereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten und den physikalischen Eigenschaften zeigen; jedoch ist hier ebensowenig eine scharfe Gruppierung möglich, wie bei der Einteilung in Metalle und Nichtmetalle. Bei der folgenden Einteilung ist im allgemeinen die Stellung der Metalle im periodischen System als Grundlage genommen (vgl. S. 43).

1. Gruppe der Alkalimetalle: Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Lithium (Ammonium).
2. Gruppe der Erdalkalimetalle: Calcium, Baryum, Strontium.

3. Gruppe des Magnesiums: Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium.
4. Gruppe des Silbers: Kupfer, Silber, Quecksilber.
5. Gruppe der Erdmetalle.
 - a. Die seltenen Erdmetalle: Skandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Didym, Ytterbium, Erbium, Terbium, Samarium.
 - b. Die Aluminiumgruppe: Aluminium, Gallium, Indium, Thallium.
6. Gruppe des Zinns: Zinn, Titan, Zirkon, Thorium, Germanium, Blei.
7. Gruppe des Wismuts: Wismut, Vanadin, Niob, Tantal.
8. Gruppe des Chroms: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.
9. Gruppe des Eisens: Mangan, Eisen, Kobalt Nickel.
10. Gruppe der Gold- und der Platinmetalle: Platin, Osmium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium.

Gruppe der Alkalimetalle.

Lithium. Natrium. Kalium. Rubidium. Caesium.
(Ammonium.)

Einwertige Metalle, bei gewöhnlicher Temperatur weich, bei ziemlich niedriger Temperatur schmelzbar, bei starkem Erhitzen flüchtig. Sie oxydieren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzen Wasser heftig schon in der Kälte und bilden dann Hydroxyde (die Alkalien), welche in Wasser sehr löslich, bei hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig und die stärksten Basen sind.

Ihre Karbonate, Sulfate, Phosphate und Sulfide sind in Wasser löslich, während die Karbonate und Phosphate aller anderen Metalle in Wasser unlöslich sind. Das spez. Gewicht, die Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und chemische Energie wächst mit steigendem Atomgewichte, also vom Lithium zum Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium.

1. Kalium.

Atomgewicht 39 = K.

Vorkommen. Nur in Form von Salzen. Das Chlorid und Sulfat findet sich im Meerwasser, außerdem bilden sie mächtige Lager, meist über Steinsalz, in Stafsfurt und Galizien. Die sog. Stafsfurter Abraumsalze enthalten namentlich Karnallit (S. 174) und Kainit (S. 176), welche besonders als wertvolle Düngemittel (Kalidünger) dienen. Am häufigsten findet es sich als Kaliumsilikat in Verbindung mit Aluminiumsilikat, namentlich als Feldspat und Glimmer. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangen die Kaliumverbindungen in die Ackerkrume,

gehen dann aus dieser in die Pflanze über und bleiben beim Verbrennen derselben in deren Asche zurück. Durch die Pflanzen gelangen die Kaliumverbindungen in den tierischen Organismus und finden sich namentlich im Fleische, den Blutkörperchen, Eiern und der Milch.

Darstellung. Im kleinen durch Elektrolyse von Kaliumchlorid oder Kaliumcyanid, im großen durch Glühen eines innigen Gemenges von Kaliumkarbonat mit Kohle in eisernen Gefäßen: $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$; das Kalium verflüchtigt sich, und man verdichtet dessen Dampf in flachen, eisernen Büchsen, welche, wenn sie gefüllt sind, in Petroleum gekühlt werden. Hierbei muß Luftzutritt vermieden werden, indem sich der Kaliumdampf sonst entzündet, auch alle Feuchtigkeit entfernt sein, da sonst das Kalium zersetzt wird.

Früher verdichtete man den Kaliumdampf durch direktes Einleiten in Petroleum; dabei vereinigt sich aber ein Teil des Kaliums mit dem Kohlenoxyd zu einer schwarzen, sehr explosiven Verbindung, $(COK)_6$, (S. 157), von der sich um so weniger bildet, je rascher der Dampf abgekühlt wird.

Eigenschaften. Glänzend silberweißes Metall, weich wie Wachs, bei 0° spröde werdend, spez. Gew. 0,86, bei 62,5° schmelzend und gegen 670° als grünblauer Dampf destillierend. An der Luft verliert es rasch seinen Metallglanz, indem es in Kaliumoxyd übergeht, weshalb es unter Petroleum aufbewahrt werden muß. An der Luft geschmolzen, entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme. Auf Wasser schwimmt es und zersetzt dasselbe unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Freiwerden von Wasserstoff, wobei sich so viel Wärme entwickelt, daß sich derselbe entzündet und infolge des hierbei sich verflüchtigenden Kaliums mit violetter Flamme verbrennt: $2K + 2H_2O = 2KOH + 2H$.

Mit den Halogenen, Schwefel und Phosphor verbindet es sich direkt unter Licht- und Wärmeentwicklung; mit Wasserstoff auf 400° erhitzt, bildet es silberglänzendes, sprödes Wasserstoffkalium, K_4H_2 , das sich an der Luft selbst entzündet und bei etwa 420° wieder zerlegt wird. Wegen seiner großen Verwandtschaft zu Sauerstoff und Chlor wird Kalium benützt, um aus deren Metallverbindungen die Metalle freizumachen.

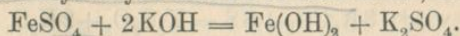
a. Verbindungen des Kaliums.

Kaliumoxyd, K_2O , bildet sich beim Liegen von Kalium an völlig trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur und ist ein weißes Pulver, welches bei Rotglut schmilzt, beim Erkalten zu einer grauweißen Masse erstarrt. Mit Wasser bildet es Kaliumhydroxyd.

Kaliumhydroxyd, Ätzkali, KOH , entsteht bei der Einwirkung von Kalium auf Wasser, sowie durch Lösen von K_2O in Wasser. Man stellt es dar durch Kochen einer Lösung von Kaliumkarbonat mit gelöschem Kalk (Calciumhydroxyd); unlösliches Calciumkarbonat setzt sich ab, und die Lösung enthält Kaliumhydroxyd:

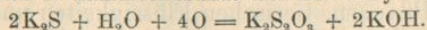


Die klar abgessene Flüssigkeit wird in Silberschalen zur Trockne verdampft (da die konzentrierte Lösung Eisen- und Porzellanschalen angreift) und zum Schmelzen erhitzt. In Stangen gegossen kommt es als *Kalium causticum fusum, Kal. hydrooxydatum, Kal. hydricum fusum, Lapis causticus Chirurgorum, Ätzstein in den Handel. Es ist eine weiße, kristallinische Substanz, bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig, an der Luft Feuchtigkeit anziehend und zerfließend, wobei es Kohlendioxyd absorbiert. Es zerstört die meisten Pflanzen- und Tierstoffe und dient deshalb als Ätzmittel. In Wasser und Alkohol ist es sehr löslich. Die alkoholische Lösung heißt *Tinctura kalina*. Die wässrige Lösung, Kalilauge genannt, reagiert stark alkalisch und scheidet, weil eine der stärksten Basen enthaltend, die meisten Metalle als Hydroxyde aus ihren Salzen ab, z. B.



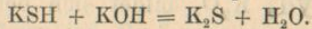
*Liquor Kalii caustici enthält 15% KOH .

Kaliumsulfid, Kaliumsulfuret, Schwefelkalium, K_2S , erhält man durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle als eine wasserfreie, dunkelrote, kristallinische Masse. $K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO_2$. Dieselbe ist sehr hygroskopisch, reagiert alkalisch, nimmt beim Liegen an der Luft Sauerstoff und Wasser auf und verwandelt sich in Kaliumthiosulfat und Kaliumhydroxyd:

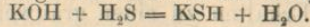


Durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit einer solchen von Kaliumhydrat erhält man es in

Lösung, aus welcher sich beim Verdunsten im luftverdünnten Raume farblose Kristalle der Formel $K_2S + 5H_2O$ abscheiden:

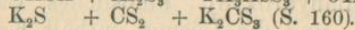


Kaliumsulfhydrat, Kaliumhydrosulfid, KSH, wird durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoffgas in Lösung erhalten:



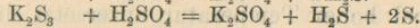
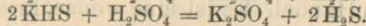
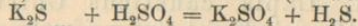
Beim vorsichtigen Verdunsten dieser Lösung erhält man es in farblosen, wasserhaltigen Kristallen der Formel $2KSH + H_2O$ von alkalischer Reaktion, die beim Erhitzen das Wasser abgeben, worauf man das wasserfreie KSH als eine gelbliche Masse erhält.

Es ist die stärkste Sulfobase und vereinigt sich (ebenso wie sein Anhydrid K_2S) mit Sulfosäuren oder deren Anhydriden zu Sulfosalzen, z. B. $6KSH + As_2S_3 = 2K_3AsS_3 + 3H_2S$.



Kaliumpolysulfide. Außer den den Oxyden entsprechenden Sulfiden K_2S und KSH ist noch eine Reihe von Schwefelverbindungen, die Polysulfide oder Polysulfurete, K_2S_2 , K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 , bekannt, welche man durch Zusammenschmelzen von Kaliummonosulfid, K_2S , mit der entsprechenden Menge S erhält.

Sämtliche Sulfide sind rot oder gelb gefärbte Massen, in Wasser leicht löslich und werden durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei die Polysulfide äußerst fein verteilten, fast weißen Schwefel (Schwefelmilch S. 84) abscheiden.

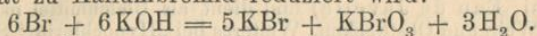


Schwefelleber, Hepar Sulfuris, heißen Gemenge der Kaliumpolysulfide mit Kaliumthiosulfat oder Kaliumsulfat, welche man durch Erhitzen von Kaliumkarbonat und Schwefel erhält. Es sind an feuchter Luft zerfließliche, in Wasser lösliche, leberbraune Massen (daher der Name). Offizinelle Schwefelleber, *Kalium sulfurat, ist ein Gemenge von Kaliumtrisulfid mit Kaliumthiosulfat, da sie nur durch Erhitzen bis zum Schmelzen dargestellt wird: $3K_2CO_3 + 8S = K_2S_2O_3 + 2K_2S_3 + 3CO_2$. Wird die Hitze gesteigert, so wird das Kaliumthiosulfat teilweise oder ganz in Kaliumsulfat verwandelt.

Kaliumchlorid, Chlorkalium, KCl (Kalium chloratum). Findet sich als Sylvin, sowie mit Chlormagnesium als Karnallit ($MgCl_2 + KCl + 6H_2O$) in Stafsfurt, ferner im Meerwasser, in den Salzsolen, in der Asche der Pflanzen, tierischen Flüssigkeiten und Gewebe. Es bildet sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat. Farb-

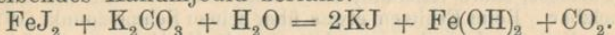
lose, glänzende Würfel, bei Rotglut schmelzend, bei Weißglut flüchtig, löslich in 3 Tln. Wasser.

Kaliumbromid. Bromkalium, KBr (*Kalium bromatum), erhält man durch Auflösen von Brom in Kalilauge, wobei Kaliumbromid neben Kaliumbromat entsteht. Man dampft zur Trockne ein und erhitzt mit Kohle, wodurch das gleichzeitig entstandene Kaliumbromat zu Kaliumbromid reduziert wird:



Man löst dann in Wasser, filtriert und dampft zur Kristallisation ein. Farblose glänzende Würfel, wie KCl schmelzbar und flüchtig, löslich in 3 Tln. Wasser.

Kaliumjodid, Jodkalium, KJ , *Kaliumjodatum, wird analog dem Kaliumbromid aus Jod und Kalilauge erhalten, gewöhnlich aber durch Verreiben von Jod und Eisenpulver unter Wasser, wobei Ferrojodidlösung entsteht, welche auf Zusatz von Kaliumkarbonat in sich abscheidendes Ferrohydroxyd, Kohlendioxyd und gelöst bleibendes Kaliumjodid zerfällt:



Beim Abdampfen erhält man dieses in weißen, selten durchsichtigen Würfeln, schmelzbar und flüchtig, löslich in 0,75 Tln. Wasser.

Wässrige Jodkaliumlösung löst leicht Jod und viele in Wasser unlösliche Jodverbindungen, z. B. HgJ_2 , auf.

Kaliumchlorat, chlorsaurss Kalium, KClO_3 , *Kalium chloricum, entsteht neben Kaliumchlorid beim Einleiten von Chlor in heisse, konz. Kalilauge und Eindampfen bis zur Kristallisation, wobei sich das schwerlösliche Kaliumchlorat zuerst abscheidet (Prozess S. 103). Fabrikmäsig wird es erhalten, indem man warme Kalkmilch, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mit Chlor sättigt und das gebildete Calciumchlorat mit Kaliumchlorid zersetzt: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{KCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{KClO}_3$. Glänzende Blättchen oder Tafeln von charakteristischem, kühlenden Geschmacke, löslich in 16 Tln. kaltem Wasser. Bei 334° schmilzt es und bei etwas höherer Temperatur zerfällt es in Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat unter Sauerstoffentwicklung (S. 104); bei noch stärkerem Erhitzen giebt es allen

67-6KOH-
 6K3-K2O3-2H2O
 130, 200-17-30

Sauerstoff ab und geht in Kaliumchlorid über. Weitere Eigenschaften bei „Chlorate“ (S. 103).

Kaliumchlorat, überchlorsaures Kalium, KClO_4 . Darstellung bei „Perchlorate“ S. 103. Kleine, farblose Kristalle, welche in Wasser sehr schwer löslich sind und deshalb durch Waschen mit Wasser von dem bei der Darstellung mitgebildeten Kaliumchlorid befreit werden können.

Kaliumhypochlorit, Unterchlorigsaures Kalium, KClO , ist nur in wässriger Lösung bekannt (Liquor Kalii hypochlorosi, Eau de Javelle) und dient als Bleichmittel namentlich bei Wein und Obstflecken. Weiteres bei „Hypochlorite“ S. 102.

Kaliumsulfat, Schwefelsaures Kalium, Sekundäres Kaliumsulfat, K_2SO_4 (*Kalium sulfuricum), findet sich in der Lava des Vesuvus und im Kainit ($\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) in Stassfurt, ferner in den meisten Pflanzen und im Harn und Blute in geringer Menge. Entsteht durch Erhitzen von Kaliumchlorid mit Schwefelsäure: $2\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$. Weiße, harte Kristalle oder kristallinische Krusten, bei Rotglut ohne Zersetzung schmelzbar, löslich in 10 Tln. kaltem Wasser.

Kaliumhydrosulfat, Saures Kaliumsulfat, Primäres Kaliumsulfat, KHSO_4 , wird als Nebenprodukt in der chemischen Großindustrie erhalten oder durch Auflösen von Kaliumsulfat in Schwefelsäure: $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4$.

Farblose, saure Kristalle, in Wasser leicht löslich und leicht schmelzbar. Beim Erhitzen etwas über seinen Schmelzpunkt (197°) gibt es Wasser ab und verwandelt sich in Kaliumpyrosulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (S. 55 und S. 94): $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$; bei fortgesetztem Erhitzen zerfällt dieses in neutrales Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$.

Da diese Zersetzung erst bei ca. 600° vor sich geht, so benützt man das saure Kaliumsulfat in der Analyse zur Zersetzung einiger Mineralien, die von Schwefelsäure bei deren Siedepunkt (338°) noch nicht angegriffen werden.

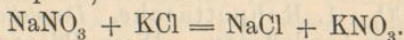
Kaliumpersulfat, überschwefelsaures Kalium, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Kaliumhydrosulfat an der Anode als weißes, kristallinisches Pulver erhalten. Eigenschaften S. 95.

Kaliumnitrat, Salpetersaures Kalium, Salpeter, KNO_3 (*Kalium nitricum). *Vorkommen*. In warmen Ländern, namentlich in Bengalen und Ägypten. Seine Bildung beruht darauf, daß der Stickstoff organischer Stoffe, wenn diese beim Verwesens mit Luft und starken Basen zusammenkommen, unter Mitwirkung von Mikroorganismen zu Salpetersäure oxydiert wird (S. 127). Der sog. Mauersalpeter, welcher an den Wänden von Viehställen und Aborten auswittert, ist Calciumnitrat.

Darstellung. 1. Früher hat man vorstehenden Prozeß zur künstlichen Darstellung des Salpeters benützt, indem man tierische Abfälle mit Bauschutt, Holzasche oder anderen kaliumhaltigen Stoffen aufschichtete und mit Harn und Mistjauche befeuchtete (Salpeterplantagen). Nach 2 bis 3 Jahren witterte der Salpeter aus, wurde abgekratzt, in Wasser gelöst, zur Umsetzung des mit-entstandenen Calciumnitrats mit Kaliumkarbonat versetzt und durch wiederholte Kristallisation rein erhalten.

2. Durch Reinigen des natürlich vorkommenden Kaliumnitrats durch wiederholtes Umkristallisieren.

3. Jetzt wird fast alles Kaliumnitrat erhalten, indem man heiße konz. Lösungen des in Chile vorkommenden Natriumnitrats (S. 183) mit heißen konz. Lösungen des in Stafsurt gewonnenen Kaliumchlorids mischt (sog. Konversionssalpeter):



Da Natriumchlorid in kaltem Wasser fast ebenso löslich ist, wie in warmem, so bleibt es beim Abkühlen der Flüssigkeit in Lösung, während das in kaltem Wasser schwerer lösliche Kaliumnitrat sich abscheidet.

Eigenschaften. Wasserfreie, farblose, durchsichtige Prismen oder ein kristallinisches Pulver, löslich in 4 Tln. kaltem, in weniger als dem halben Gewichte heißem Wasser, fast nicht in Weingeist. Mit Kaliumnitrat getränktes Filtrierpapier ist als *Charta nitrata officinell. Salpeter schmilzt bei 340°, bei weiterem Erhitzen wirkt er als kräftiges Oxydationsmittel (siehe Nitrate S. 127), da er dann unter Sauerstoffabgabe übergeht in

Kaliumnitrit, KNO_2 , Kal. nitrosum; bei weiterem Erhitzen zerfällt dieses in Kaliumoxyd, Stickstoff und Sauerstoff.

Schießpulver ist ein inniges Gemenge von ca. 75 Proz. Salpeter und je 12,5 Proz. Schwefel und Holzkohle, welches in Körnerform gebracht ist. Je dichter und feinkörniger es ist, desto größer ist seine Wirkung. Die Wirkung beim Entzünden beruht darauf, daß die vorher festen Körper zum Teil in gasförmige übergehen und dann ein viel größeres Volumen einnehmen, welches durch die zugleich freiwerdende Wärme (etwa 2200°) noch viel mehr ausgedehnt wird. (Solche mächtige und plötzliche Gasent-

wickelungen, welche von mehr oder minder großen mechanischen Wirkungen begleitet sind, nennt man Explosionen). 1 Vol. Pulver liefert 280 Volumina an Gasen, diese bei 0° und 760 mm gemessen. Die Zersetzung des Schießpulvers läßt sich theoretisch durch folgende Gleichung ausdrücken: $2\text{KNO}_3 + \text{S} + 3\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 2\text{N} + 3\text{CO}_2$, wonach die gasförmigen Produkte Stickstoff und Kohlendioxyd, der feste Rückstand (welcher zum Teil in dem Geschütz bleibt, zum Teil als Rauch hinausgeschleudert wird) Kaliumsulfid wären. In der That ist die Zersetzung viel verwickelter; die Gase enthalten noch Kohlenmonoxyd, Schwefelwasserstoff und freien Wasserstoff (da die verwendete Kohle ziemliche Mengen von Wasserstoff enthält). Der feste Rückstand enthält außer Kaliumsulfid und Kaliumsulfat auch noch Kaliumkarbonat, Kaliumsulfid und Kaliumthiosulfat.

Kaliumarsenit, K_3AsO_3 , wird durch Neutralisieren von arseniger Säure mit Kaliumkarbonat erhalten; eine wässrige Lösung, welche 1% As_2O_3 als K_3AsO_3 enthält, ist als *Liquor Kalii arsenicosi seu Solutio arsenicalis Fowleri officinell.

Kaliumkarbonat, Kohlensaures Kalium, Pottasche, K_2CO_3 . 1. Rohpottasche. *Darstellung*. a. Aus der Asche der Landpflanzen. Diese Pflanzen enthalten besonders Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium, welche an organische Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor gebunden sind. Beim Verbrennen werden die organischen Salze in kohlensaure verwandelt.

Die Asche wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrierte Lösung zur Trockne verdampft, der braun gefärbte Rückstand in Töpfen (Pott) weiß gebrannt.

b. Aus dem Wollschweiß der Schafe, indem man die entfetteten Waschwässer der Schaffliefse verdampft, den Rückstand verascht, mit Wasser auslaugt etc., wie bei 1.

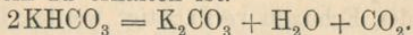
c. Aus der Rübenmelasse, dem Nebenprodukte der Rübenzuckerfabrikation. Die Melasse läßt man zuerst, mit Wasser vermischt, gären, wobei Weingeist erhalten wird, den man abdestilliert. Die zurückbleibende sog. Schlempe wird eingedampft, verkohlt, mit Wasser ausgelaugt etc., wie bei 1.

d. In größter Menge gewinnt man jetzt Pottasche aus dem Kaliumchlorid der Stafsfurter Abraumsalze nach der LEBLANCSchen Methode der Soda-Darstellung (S. 185).

Eigenschaften. Die so erhaltene rohe oder kalzinierte Pottasche (*Kalium carbonicum crudum) enthält noch 10—20 Proz. fremde Salze, besonders Kaliumchlorid,

Kaliumsulfat und Natriumkarbonat. Sie wird gereinigt, indem man sie in Wasser löst und die Lösung eindampft, wobei sich zuerst Kaliumsulfat, dann Natriumkarbonat und schliesslich Kaliumchlorid abscheidet; beim weiteren Abdampfen erhält man eine gereinigte Pottasche (Kalium carbonicum depuratum), die noch einige Procente anderer Salze enthält.

2. Reine Pottasche. *Darstellung.* Nur schwierig aus Rohpottasche; früher durch Glühen von Weinstein (S. 180), wobei Kaliumkarbonat und Kohle erhalten wurde, weshalb reine Pottasche (*Kalium carbonicum) auch noch Weinstein Salz, Sal Tartari, heisst. Statt aus dem teuren Weinstein stellt man sie jetzt durch Erhitzen von saurem Kaliumkarbonat her, welches leicht chemisch rein zu erhalten ist.



Eigenschaften. Wasserfrei ein weisses körniges Pulver, alkalisch reagierend, in der gleichen Menge Wasser löslich und aus dieser Lösung in Kristallen, $2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, abscheidbar. Sie ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft zu einer dicken Flüssigkeit (Weinsteinöl, Oleum Tartari per deliquium der alten Chemiker).

*Liquor Kalii carbonici ist eine Lösung von 1 Thl. Kaliumkarbonat in 2 Thl. Wasser.

Primäres oder saures Kaliumkarbonat, KHCO_3 , (*Kalium bicarbonicum). Leitet man in eine konz. Lösung des normalen Kaliumkarbonats Kohlendioxyd ein, so kristallisiert das saure Salz, da es viel weniger löslich ist, in farblosen, durchscheinenden, in 4 Thl. Wasser löslichen, alkalisch reagierenden Kristallen aus.

Kaliumsilikat, Kieselsaures Kalium, Kaliumwasserglas (Kalium silicicum), erhält man beim Zusammenschmelzen von Kaliumkarbonat mit Kieselerde als glasartige Masse, welche in sehr fein gepulvertem Zustande nach längerem Kochen in Wasser löslich ist (sog. Wasserglas, Liquor Kalii silicici; verwendet wird meist *Liquor Natrii silicici, Natrium silicicum) und keine konstante Zusammensetzung besitzt, sondern ein Gemenge verschiedener Polysilikate ist (S. 165); die konz. wässrige Lösung trocknet an der Luft bald zu

einer festen, später undurchsichtig werdenden Masse ein und wird in der Technik und zu Verbänden gebraucht.

b. Erkennung der Kaliumverbindungen.

1. Dieselben färben die nichtleuchtenden Flammen violett; das Spektrum dieser Flammen ist durch eine rote und eine violette Linie charakterisiert.

2. Platinchlorid erzeugt in der Lösung der Kaliumsalze einen gelben, schwerlöslichen, kristallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, $2\text{KCl} + \text{PtCl}_4$.

3. Weinsäure fällt aus konz. Lösungen allmählich schwerlösliches, weißes, kristallinisches, saures weinsaures Kalium, $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ (sog. Weinstein, siehe diesen).

Die Reaktionen 1. und 2. geben auch die Ammoniumsalze, welche jedoch vor Anstellung der Kaliumreaktion durch gelindes Erhitzen verflüchtigt werden können.

2. Natrium.

Atomgewicht 23 = Na.

Vorkommen. Nur in Form von Salzen reichlich und allgemein verbreitet, besonders als Natriumchlorid, welches in mächtigen Lagern vorkommt und im Meerwasser, verschiedenen Salzseen und Salzquellen gelöst enthalten ist; Natriumnitrat findet sich in Lagern in Südamerika (Chilisalpeter), Natriumsilikat ist ein Bestandteil vieler Mineralien und kristallinischer Gesteine. Spuren von Natriumsalzen sind stets im Luftstaube enthalten.

Im Pflanzenreich ist es sehr verbreitet, doch wiegen bei den Landpflanzen Kaliumverbindungen vor. Im Tierreiche sind Natriumsalze ein normaler und allgemein verbreiteter Bestandteil, und sind besonders die flüssigen Körperteile reich daran, während in den festen Teilen die Kaliumsalze vorwiegen.

Darstellung. Wie die des Kaliums, jedoch viel leichter, da Natrium keine explosive Verbindung mit Kohlenoxyd bildet. Neuerdings meistens durch Elektrolyse von Natriumchlorid, siehe Natriumkarbonat 3.

Eigenschaften. Glänzend weißes, weiches Metall, vom spez. Gew. 0,97, bei $95,6^\circ$ schmelzend, bei 742° als farbloser Dampf flüchtig. Es oxydiert sich schnell an der

Luft, weshalb man es unter Petroleum aufbewahrt; es verbrennt beim Erhitzen mit gelber Flamme und zersetzt Wasser wie das Kalium, jedoch ist die dabei entstandene Wärme nicht hoch genug, um den Wasserstoff und das Natrium zu entzünden. Mit Wasserstoff verbindet es sich wie Kalium zu Wasserstoffnatrium, Na_4H_2 , welches nicht selbstentzündlich ist.

a. Verbindungen des Natriums.

Natriumoxyde und Natriumsulfide besitzen die analoge Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften wie die entsprechenden Kaliumverbindungen und werden wie diese dargestellt.

Natriumhydroxyd, NaOH , Ätznatron, wird auch durch Elektrolyse von Kochsalz dargestellt (siehe Natriumkarbonat) und gleicht ganz dem Kaliumhydroxyd. Unrein kommt es in weissen, bläulichen oder rötlich gefärbten Stücken als Soda- oder Seifenstein in den Handel. *Liquor Natrii caustici enthält 15% NaOH .

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 , entsteht durch Leiten von Luft über erhitztes Natriummetall. Es bildet weisse, kristallinische Massen, welche mit Wasser erhitzt Sauerstoff, mit verd. organischen Säuren H_2O_2 geben; es oxydiert energisch, oft unter Explosion.

Natriumchlorid, Kochsalz, Chlornatrium, NaCl , *Natrium chloratum. *Vorkommen.* In mächtigen Lagern als Steinsalz, ferner gelöst im Meerwasser, welches 2,6% enthält, sowie in vielen Quellen, den sog. Solquellen. Das Natriumchlorid ist ferner ein Bestandteil der Pflanzenasche und findet sich in allen Flüssigkeiten des Tierkörpers, namentlich im Blute und Harne.

Darstellung. 1. Aus Steinsalz. Dasselbe findet sich häufig sehr rein, bisweilen in regulären Würfeln, meist aber in durchsichtigen Massen, welche sich leicht in der Richtung der Würfel Flächen spalten lassen, und wird bergmännisch gewonnen. Enthält es fremde Salze (Thon, Gips), so wird es an seiner Lagerstätte ausgelaugt, die Lösung (Salzsole) an die Erdoberfläche gepumpt und bis zum Auskristallisieren des Salzes abgedampft.

2. Aus dem Meerwasser. In südlichen heißen Ländern läßt man das Meerwasser in sehr großen, aber flachen Behältern (Salzgärten) durch die Sonnenwärme bis zur Kristallisation verdunsten. In den kalten Ländern, wie z. B. am Weissen Meere, läßt man das Meerwasser in den Salzgärten ausfrieren. Das gebildete Eis besteht nur aus Wasser, und man erhält eine konzentrierte Sole, die leicht zur Kristallisation abgedampft werden kann.

3. Salzgärten lassen sich in unserem Klima nicht verwenden, und Abdampfen des Meerwassers und der meisten Solwässer würde viel Brennmaterial erfordern. In diesem Falle konzentriert man die Salzlösungen durch freiwilliges Verdunsten an der Luft, indem

man sie mehrmals tropfenweise über Wände herunterfließen läßt, welche aus Schlehdornbüscheln errichtet und der vorherrschenden Windrichtung zugekehrt sind. (Gradierhäuser.) Während des Gradierens setzen sich auf den Dornen die schwerlöslichen Beimengungen, wie Calciumsulfat, Calcium- und Magnesiumkarbonat zum großen Teil ab (Dornstein).

Die konz. Sole wird dann verdampft, wobei sich weitere Mengen der obigen schwerlöslichen Salze mit Kochsalz gemengt als Pfannenstein (Lecksalz für Vieh) ausscheiden. Beim weiteren Abdampfen scheidet sich dann reines Kochsalz (Sudsalz) ab. Die Mutterlauge enthält die leichter löslichen beigemengten Salze, z. B. Calcium- und Magnesiumbromid etc.

Eigenschaften. GroÙe, wasserhelle Würfel oder kleinere Würfel, die sich als hohle, treppenförmige Pyramiden aneinander lagern, bei Rotglut schmelzend, bei Weißglut flüchtig. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 36 Tle., bei 100° 39 Tle. Kochsalz auf, es ist demnach in heißem Wasser kaum löslicher als in kaltem. Je nach der Temperatur beim Eindampfen der Sole scheidet sich Feinsalz, Grobsalz oder Mittelsalz ab. Wird Chlornatrium an der Luft feucht, so enthält es Magnesiumsalze.

Natriumjodid, NaJ (*Natrium jodatum) und

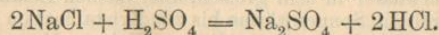
Natriumbromid, NaBr (*Natrium bromatum) werden wie die betr. Kaliumverbindungen erhalten, denen sie auch ganz gleichen.

Natriumhypochlorit, NaClO, ist nur in wässriger Lösung (Eau de Labarraque, Chlornatronlauge) bekannt.

Natriumsulfid, Na_2S , Natrium sulfurosus, durch Einleiten von SO_2 in Natriumhydroxydlösung erhalten, kristallisiert mit 9 Mol. H_2O (siehe Sulfite S. 90).

Natriumsulfat, Schwefelsaures Natrium, Glaubersalz, Na_2SO_4 . *Vorkommen.* In vielen Mineralwässern (Karlsbad, Marienbad), Salzsolen und im Meerwasser. In Spanien finden sich mächtige Ablagerungen mit Thon und Gips vermischt.

Darstellung. 1. In großen Mengen durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Schwefelsäure bei der Sodafabrikation:



2. Durch Zersetzen von Magnesiumsulfat (Kieserit) mit Natriumchlorid: $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Dieser Prozeß geht nur bei niedriger Temperatur vor sich und wird in Stassfurt im Winter ausgeführt. Das entstehende MgCl_2 bleibt in Lösung.

3. Durch Leiten von Schwefeldioxyd, Luft und

Wasserdampf über erhitztes Natriumchlorid (HARGREAVES Prozeß): $2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

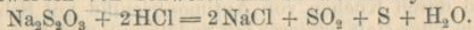
Eigenschaften. Es kristallisiert aus seiner wässrigen Lösung in farblosen, durchsichtigen Prismen, der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, also 56% Wasser enthaltend (*Natrium sulfuricum). Beim Liegen an der Luft verliert es einen Teil seines Kristallwassers und wird dadurch trübe und undurchsichtig (verwittert); beim Erhitzen schmilzt es in seinem Kristallwasser, verliert bei fortgesetztem Erhitzen letzteres vollständig und geht in wasserfreies Salz über.

100 Tle. Wasser lösen bei 33° 350 Tle. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$; mit zunehmender Temperatur nimmt dann die Löslichkeit allmählich wieder ab, 100 Tle Wasser lösen bei 100° nur noch 238 Tle. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$; erhitzt man daher eine bei 33° gesättigte Lösung zum Kochen, so scheidet sich Natriumsulfat aus, und zwar im wasserfreien Zustande. Es findet hier Dissoziation in wässriger Lösung statt, indem $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ selbst bei Gegenwart von Wasser über 33° allmählich in wasserfreies Na_2SO_4 übergeht, weshalb auch die Abnahme der Löslichkeit allmählich stattfindet. Eine bis 33° gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab, trotzdem 100 Tle. Wasser von 18° nur 48 Tle. Na_2SO_4 lösen (Übersättigte Lösung S. 40).

*Natrium sulfuricum siccum, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, wird durch Trocknen von Natriumsulfat erhalten.

Künstliches Karlsbader Salz, *Sal Carolinum factitium, ist eine Mischung von Natriumsulfat, Natriumkarbonat, Natriumchlorid und Kaliumsulfat.

Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, *Natrium thiosulfuricum, früher Natriumhyposulfit, Unterschweifligsaures Natrium genannt, wird aus den Sodarückständen oder durch Kochen der wässrigen Lösung von Natriumsulfit mit Schwefelblumen erhalten: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Es kristallisiert mit 5 Mól. H_2O in großen, in Wasser leicht löslichen Prismen; die Lösung wird durch Säuren unter Freiwerden von Schwefel und Schwefeldioxyd zersetzt:



Es besitzt stark reduzierende Eigenschaften, führt Chlor, Brom, Jod in Natriumsalze über, z. B.: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{J} = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (Natriumtetrathionat), und dient daher unter dem Namen Antichlor bei der Chlorbleiche, um überschüssiges Chlor zu entfernen. Es löst die Halogensalze des Silbers und wird daher in der Photographie unter dem Namen Fixiersalz gebraucht, um die vom Lichte nicht veränderten Silberverbindungen zu entfernen.

Natriumnitrat, Salpetersaures Natrium, Chilesalpeter, NaNO_3 , *Natrium nitricum, findet sich in mächtigen Lagern in Chile, von wo es nach Europa

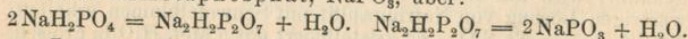
kommt und hier als wertvoller Dünger verwendet oder durch Umkristallisieren gereinigt wird. Farblose, durchsichtige, rhomboedrische, wasserfreie Kristalle, welche Würfeln ähnlich sehen, weshalb das Salz auch kubischer Salpeter heißt. An der Luft ist es zerfließlich, daher es nicht zur Schießpulverfabrikation dienen kann. Es löst sich in 1,2 Tln. Wasser.

Natriumphosphate. (Siehe auch „Phosphate“, S. 135.)

1. Tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sogenanntes basisches Natriumphosphat, erhält man durch Versetzen des sekundären Natriumphosphats mit Natriumhydroxyd und Abdampfen zur Kristallisation in farblosen, stark alkalisch reagierenden Prismen von der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

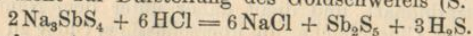
2. Sekundäres Natriumphosphat, Na_2HPO_4 , sogenanntes neutrales Natriumphosphat, findet sich im Harn der Fleischfresser und in anderen tierischen Flüssigkeiten. Man erhält es durch Sättigen von Phosphorsäure mit Natriumhydroxyd bis schwach alkalische Reaktion eingetreten ist, und Abdampfen zur Kristallisation in farblosen, leicht verwitternden, schwach alkalischen Prismen der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ (*Natrium phosphoricum); beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Kristallwasser, verlieren dann dasselbe und gehen schliesslich in Natriumpyrophosphat über: $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.

3. Primäres Natriumphosphat, NaH_2PO_4 , sog. saures Natriumphosphat. Dasselbe befindet sich im Harn der Fleischfresser und erteilt demselben saure Reaktion. Man erhält es, indem man Phosphorsäure mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd versetzt und abdampft, in farblosen, sauer reagierenden Kristallen von der Zusammensetzung $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser, bei fortgesetztem Erhitzen geht es in saures Natriumpyrophosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, und schliesslich in Natriummetaphosphat, NaPO_3 , über:



Letzteres dient wie Borax zur Lötrohranalyse (S. 185).

Natriumsulfantimonat, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$, Schlipfesches Salz, wird durch Kochen von Antimontrisulfid mit Schwefel und Natronlauge oder statt letzterer mit Sodalösung und Ätzkalk (S. 173) erhalten. Es kristallisiert in farblosen, bald gelb werdenden Tetraedern und dient zur Darstellung des Goldschwefels (S. 148):



Natriumtetraborat, Borsaures Natrium, *Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, *Natr. biboricum*, *Natr. biberacium* (siehe auch Borate S. 152), findet sich gelöst in einigen Seen Kaliforniens, Tibets, Indiens, kristallisiert beim Verdunsten der Lösung aus und kommt als Tinkal in den Handel; künstlich erhält man es durch

Sättigen von Borsäure mit Soda und Umkristallisieren in harten, monoklinen, farblosen Prismen alkalischer Reaktion (rotes Lackmus bläuend; zu unterscheiden von der Reaktion des Borax mit Kurkuma, S. 151), löslich in 17 Thn. Wasser. Beim Erhitzen verliert Borax sein Kristallwasser und giebt glasartigen, geschmolzenen Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, welcher zur Lötrohranalyse dient, da er viele Metalloxyde mit charakteristischer Farbe löst.

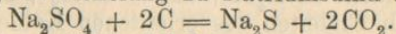
Natriumkarbonat, Kohlensaures Natrium, Soda, Na_2CO_3 . *Vorkommen.* Gelöst in einigen Seen Asiens, Afrikas und namentlich Nordamerikas; ferner in einigen Mineralwässern (Karlsbad, Vichy). In Ägypten, Ungarn, Südamerika wittert es in manchen Gegenden aus dem Boden. In großer Menge ist es in der Asche gewisser Strandpflanzen, namentlich Salsola- und Salicornia-Arten, sowie in der Asche von Seetangen enthalten, aus welchen es früher ebenso dargestellt wurde, wie noch jetzt das Kaliumkarbonat aus der Asche der Landpflanzen.

Darstellung. 1. Verfahren von LEBLANC (1794).

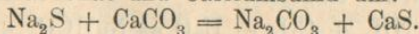
a. Kochsalz wird mit Schwefelsäure erhitzt (oder über dasselbe Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf geleitet, S. 183), wobei sich Natriumsulfat und Chlorwasserstoffsäure bildet; letztere entweicht und wird durch thönerne, mit Wasser gefüllte Gefäße und dann durch einen mit Koksstücken gefüllten Turm, in dem fein verteilte Wasserstrahlen abwärts fließen, geleitet und so vollständig absorbiert.

b. Das Natriumsulfat wird mit Kreide (Calciumkarbonat) und Steinkohle gemischt bis zum Schmelzen erhitzt, wobei folgende Umsetzungen stattfinden:

α. Natriumsulfat wird zuerst durch die Kohle unter Kohlendioxydentwicklung zu Natriumsulfid reduziert:



β. Natriumsulfid und Calciumkarbonat setzen sich dann zu Natriumkarbonat und Calciumsulfid um:



γ. Nach Beendigung der Hauptreaktion entsteht aus dem überschüssigen Calciumkarbonat und der Kohle zum Teil Calciumoxyd und Kohlenoxyd: $\text{CaCO}_3 + \text{C} = \text{CaO} + 2\text{CO}$; das Auftreten der Kohlenoxydflamme zeigt also die Bendigung des Prozesses. Die erhaltene dunkle Masse heißt Rohsoda und enthält 30—45 Proz.

Natriumkarbonat, 30 Proz. Calciumsulfid, außerdem noch Ätzkalk (CaO), unzersetztes Calciumkarbonat, Kohle und Sand.

c. Die Rohsoda wird mit Wasser ausgelaugt, welches das Natriumkarbonat löst, während Calciumsulfid etc. zum größten Teil ungelöst zurückbleiben.

Für jedes Kilogramm Soda bleibt ein Rückstand von 1 bis 1½ Kilogramm und in den Fabriken häuften sich diese Rückstände zu förmlichen Bergen an. Der gesamte aus der Schwefelsäure hergestammene Schwefel war in ihnen enthalten, und durch den Einfluß der Luft entwickelten sie Schwefelwasserstoff, während der Regen entstandene Polysulfide auflöste und so Luft und Wasser auf weite Strecken verunreinigt wurden. Jetzt zersetzt man die frischen Rückstände durch Kohlendioxyd: $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$; der Schwefelwasserstoff wird entweder bei beschränkter Luftzufuhr verbrannt, wobei sich der meiste Schwefel als solcher abscheidet (S. 86) oder durch Luftüberschuß zu Schwefeldioxyd verbrannt, welches wieder auf Schwefelsäure verarbeitet wird. (Schwefelregeneration nach CHANCE-CLAUS.)

d. Die Sodalösung (Lauge) wird unter beständigem Nachfließen neuer Lauge so weit abgedampft, daß sich Natriumkarbonat (Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) abscheidet, welches fortwährend herausgeschöpft wird; diese Soda wird zur Zerstörung organischer Beimengungen und Entfernung des Wassers geglüht und kommt als kalzinierte Soda in den Handel.

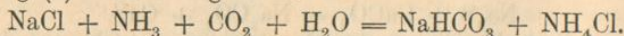
2. SOLVAY- oder Ammoniakverfahren (1863).
a. Ammoniumhydrokarbonatlösung setzt sich mit Natriumchloridlösung zu Ammoniumchlorid und sich abscheidendem, schwerlöslichen Natriumhydrokarbonat um:



b. Das Natriumhydrokarbonat wird durch Erhitzen zerlegt: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

c. Aus dem Ammoniumchlorid (a) wird durch Erhitzen mit Ätzkalk oder Magnesiumoxyd das Ammoniak wieder gewonnen: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaO} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

d. Durch Einleiten des erhaltenen Kohlendioxyds (b) und Ammoniaks (c) in eine Kochsalzlösung wird der Vorgang (a) wieder eingeleitet:



Die Umsetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur; in der Technik leitet man das Kohlendioxyd unter Druck bei nicht unter 40° ein. Der bei diesem Prozesse erhaltene Rückstand von CaCl_2 wird zur Darstellung von Chlor (S. 97 und 194) verwendet.

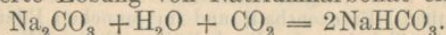
3. Elektrolytisches Verfahren. Wässrige Chlornatriumlösung wird durch den elektrischen Strom zerlegt, wobei sich an dem aus Kohle bestehenden, positiven Pol Chlor, an dem aus Eisen bestehenden negativen Pol das Natrium abscheidet, welches von dem Wasser in NaOH übergeführt und dann durch Einleiten von CO_2 in schwerlösliches NaHCO_3 (s. 2.) verwandelt wird. Besteht der negative Pol aus Quecksilbermetall, so erhält man Natriumamalgam, aus welchem durch Erhitzen das flüchtigere Quecksilber entfernt und so Natriummetall erhalten wird.

4. Soda aus Kryolith siehe bei Alaun.

Eigenschaften. Wasserfreie oder kalzinierte Soda ist eine weiße, undurchsichtige Masse oder ein weißes Pulver, das bei Rotglut schmilzt, alkalisch schmeckt und reagiert. Läßt man seine nicht zu konzentrierte heiße, wässrige Lösung an der Luft erkalten, so scheiden sich große farblose, monokline Prismen der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (*Natrium carbonicum crudum) ab; durch wiederholtes Umkristallisieren erhält man die gereinigte Soda (*Natrium carbonicum), gleichfalls von der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. 100 Tle. Wasser von 15° lösen 55 Tle., von 38° 138 Tle., von 100° nur noch 100 Tle. der kristall. Soda (S. 183).

Die kristallisierte Soda verliert an der Luft schnell einen Teil ihres Kristallwassers und zerfällt zu einem feinen, weißen Pulver von der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (*Natrium carbonicum siccum).

Primäres oder saures Natriumkarbonat, Doppeltkohlensäures Natrium, NaHCO_3 , *Natrium bicarbonicum, Natr. hydrocarbonicum, scheidet sich in weißen Krusten ab, wenn man Kohlendioxyd in eine konzentrierte Lösung von Natriumkarbonat einleitet:



Die billigen Sorten werden fast ausschließlich bei der Ammoniaksoda-Fabrikation dargestellt. Es bildet wasserfreie, kristallinische Krusten oder ein weißes, kristallinisches Pulver von alkalischer Reaktion, verliert im leuchten Zustande oder beim Liegen an feuchter Luft Kohlendioxyd und löst sich in 12 Th. kaltem Wasser auf.

b. Erkennung der Natriumverbindungen.

1. Dieselben färben nichtleuchtende Flammen intensiv gelb; das Spektrum dieser Flammen besteht aus einer einzigen hellen, gelben Linie.

2. Alle Natriumsalze sind in Wasser löslich, mit Ausnahme des sekundären Natriumpyroantimonats ($\text{Na}_3\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), welches man als weißen körnigen Niederschlag erhält, wenn man die Lösung einer Natriumverbindung mit Kaliumpyroantimonatlösung versetzt.

3. Caesium,

Atomgew. 132,7 = Cs.

4. Rubidium,

Atomgew. 85,2 = Rb.

Beide finden sich nur gebunden als Salze, ziemlich verbreitet, aber immer in geringer Menge, z. B. in manchen Pflanzenaschen, in mehreren Mineralien, wie Lepidolith, Pollux, Triphylin, in vielen Mineralquellen, besonders in der Nauheimer und Dürkheimer Sole, ferner in den Mutterlaugen des Karnallits. Sie wurden infolge ihrer charakteristischen Spektrallinien entdeckt und haben auch daher ihre Benennungen; Caesiumverbindungen färben nichtleuchtende Flammen violett, das Spektrum dieser Flammen zeigt 2 intensiv himmelblaue Linien; Rubidiumverbindungen färben nichtleuchtende Flammen violett, das Spektrum dieser Flammen zeigt 2 dunkelrote und 2 indigoblaue Linien. Beide Metalle werden durch Elektrolyse ihrer Chloride erhalten und sind in größeren Stücken an der Luft selbstentzündlich.

Caesium ist silberweiß, vom spez. Gew. 1,88, bei $26,5^\circ$ schmelzend.

Rubidium ist dem Kalium sehr ähnlich, vom spez. Gewicht 1,52, bei $38,5^\circ$ schmelzend.

5. Lithium,

Atomgewicht 7 = Li,

findet sich nur gebunden sehr verbreitet, aber immer nur in geringer Menge, so in einigen Mineralwässern (Baden-Baden, Karlsbad, Marienbad, Franzensbad) und in manchen Pflanzenaschen, namentlich des Tabaks oder Runkelrübe. Einige Mineralien, wie Triphylin, Lepidolith, Petalit, Amblygonit, enthalten bis 4,5 Proz. Lithium. Lithium wird erhalten durch Elektrolyse seines Chlorids als silberweißes, bei 180° schmelzendes Metall, vom spez. Gew. 0,59, und ist daher das leichteste aller Metalle; sonst verhält es sich wie Natrium. *Lithium carbonicum, Li_2CO_3 , entsteht durch Fällen von konz. Lithiumchloridlösung mit Ammoniumkarbonat als weißes, kristallinisches Pulver. Lithium bildet das Verbindungsglied der Alkalien mit den Erdalkalimetallen, indem sein Karbonat und Phosphat in Wasser schwer löslich sind. Lithiumverbindungen färben nichtleuchtende Flammen prachtvoll karminrot; das Spektrum dieser Flammen zeigt eine rote Linie.

6. Ammonium.

Ammonium verbindet sich direkt mit allen Säuren und bildet dann Salze, welche wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Kaliumverbindungen hier besprochen werden und Ammoniumsalze heißen.

Alle kristallisierten Ammoniumsalze sind den entsprechenden Kaliumverbindungen isomorph; der Wasserstoff der Säure ist, wie dort durch Kalium, hier durch das nicht im freien Zustande bekannte, einwertige Radikal Ammonium NH_4 , vertreten.

Der metallische Charakter der Gruppe NH_4 wird durch die Existenz des Ammoniumamalgams bestätigt, welches wie Kalium- und Natriumamalgam aussieht. Ammoniumamalgam, eine Legierung von Quecksilber mit Ammonium, erhält man als voluminöse, metallische Masse, wenn man Natriumamalgam mit Ammoniumchloridlösung übergießt: $(\text{Hg.Na}) + \text{NH}_4\text{Cl} = (\text{Hg.NH}_4) + \text{NaCl}$. Es zerfällt bald in Wasserstoff, Quecksilber und Ammoniak.

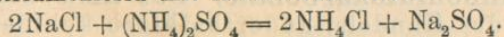
a. Verbindungen des Ammoniums.

Ammoniumoxyd, $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, und **Ammoniumhydroxyd**, $(\text{NH}_4)\text{OH}$, sind noch nicht erhalten worden. (Siehe „Ammoniak“.)

Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, scheidet sich in farblosen Kristallen ab, wenn man 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas mit 2 Vol. Ammoniakgas bei -20° zusammenbringt.

Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumsulfhydrat, $(\text{NH}_4)\text{SH}$, verdichtet sich in farblosen Kriställchen, wenn man gleiche Volumina Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas mischt und auf 0° abkühlt. In wässriger Lösung erhält man es durch Sättigen von Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff. Die farblose Lösung färbt sich an der Luft gelb, indem durch Oxydation Ammoniumpolysulfide und Wasser entstehen (Schwefelammonium oder Liquor Ammonii hydrosulfurati der Laboratorien).

Ammoniumchlorid, Chlorammonium, Salmiak, NH_4Cl , *Ammonium chloratum, wird erhalten durch Sättigen des Ammoniakwassers der Gasfabriken (S. 114) mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Sublimation des Rückstandes oder durch Sublimation von Natriumchlorid mit Ammoniumsulfat:



Sublimierter Salmiak bildet harte, faserig-kristallinische Massen, aus wässriger Lösung scheidet sich Salmiak als kristallinisches Pulver ab. Er ist farb- und geruchlos, verflüchtigt sich, erhitzt, ohne zu schmelzen, löst sich in 4 Thn. Wasser, ist fast unlöslich in Weingeist.

*Ammonium chloratum ferratum ist ein Gemenge von 7,5% Ferrichlorid und 92,5% Ammoniumchlorid.

Ammoniumbromid, NH_4Br , *Ammonium bromatum, durch Sublimation von Kaliumbromid mit Ammoniumsulfat erhalten, bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Würfel oder ein weißes, kristallinisches Pulver.

Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, findet sich als das Mineral Maskagnin. Wird durch Sättigen des Gaswassers mit Schwefelsäure erhalten und bildet farb- und geruchlose, bei höherer Temperatur sich zersetzende Kristalle. Dient als wertvolles Düngemittel.

Ammoniumpersulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, bildet farblose, leicht lösliche Prismen, wird fabrikmäßig dargestellt und kommt als Oxydationsmittel in den Handel (S. 95).

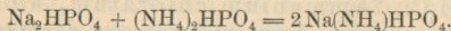
Ammoniumnitrat, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, Vorkommen siehe bei Salpetersäure, entsteht durch Sättigen von Ammoniaklösung mit Salpetersäure, und Abdampfen in farblosen, wasserlöslichen Kristallen; zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Stickoxydul.

Ammoniumnitrit, $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$, Vorkommen siehe bei salpetriger Säure, erhält man durch Vermischen von Silbernitrit- mit Ammoniumchloridlösung, Abfiltrieren des Chlorsilbers und vorsichtiges Verdunsten der Lösung als farblose, kristallinische Masse, welche beim Erhitzen in Wasser und Stickstoff zerfällt.

Ammoniumphosphate. Tertiäres Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Sekundäres Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, und Primäres Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, werden analog den entsprechenden Natriumphosphaten erhalten. Beim mäßigen Glühen hinterlassen sie einen Rückstand von Metaphosphorsäure, z. B.

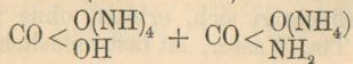


Phosphorsaures Natrium-Ammonium, Natrium-Ammoniumhydrophosphat, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, Phosphorsalz, findet sich im Guano und faulenden Harn (früher deshalb Sal Urinae fixum genannt); löst man 5 Tle. Dinatriumphosphat und 2 Tle. Diammoniumphosphat in heißem Wasser und läßt erkalten, so scheidet es sich in farblosen Prismen aus:



Es dient zu Lötrohranalysen, da es beim Glühen in Natriummetaphosphat übergeht, welches viele Metallverbindungen mit charakteristischer Farbe auflöst. $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$.

Ammoniumkarbonate. Das Ammoniumkarbonat des Handels, anderthalbfach kohlenensaures Ammonium, *Ammonium carbonicum, ist eine Verbindung von primärem Ammoniumkarbonat mit karbaminsaurem Ammonium (siehe dieses):



Es bildet sich bei der Verwesung vieler organischer, stickstoffhaltiger Körper und wurde früher durch trockene Destillation solcher Stoffe, z. B. von Horn, Hufen, Klauen, Knochen, Lederabfällen etc. gewonnen.

Es war dann stark mit brenzlichen Ölen verunreinigt und führte in der Pharmazie den Namen *Sal Cornu Cervi volatile*, Hirschhornsalz, *Ammonium carbonicum pyrooleosum*; jetzt wird dieses Präparat aus reinem Ammoniumkarbonat durch Vermischen mit brenzlichem Tieröle (siehe „Pyridin“) hergestellt.

Ammoniumkarbonat des Handels wird durch Sublimation von Calciumkarbonat (Kreide) mit Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid erhalten und bildet weisse, harte, durchscheinende, faserig-kristallinische Massen, stark nach Ammoniak riechend, löslich in 5 Tln. Wasser; beim Liegen an der Luft entwickelt es Ammoniak und Kohlendioxyd und geht in das weisse, geruchlose, schwerlösliche, primäre Ammoniumkarbonat über.

Normales Ammoniumkarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, und **Saures** oder **primäres Ammoniumkarbonat**, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, bilden farblose Kristalle, welche schon bei 60° in Wasser, Kohlendioxyd und Ammoniak zerfallen.

b. Erkennung der Ammoniumverbindungen.

1. Kalium-, Natrium-, Calciumhydrat machen aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei, leicht erkennbar durch seinen Geruch, sowie an der Bräunung von über die Mischung gehaltenem Kurkumapapier (S. 116).

2. Platinchlorid und Weinsäure erzeugen analog zusammengesetzte Niederschläge wie mit den Kaliumverbindungen, nämlich $\text{PtCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ und $\text{C}_4\text{H}_5(\text{NH}_4)\text{O}_6$.

3. Alle Ammoniumsalze sind in der Hitze flüchtig.

4. In Lösungen lassen sich selbst Spuren von Ammoniak oder Ammoniumsalzen an der braunen Trübung oder Fällung erkennen, die NESSLERS Reagens (siehe Merkurijodid) hervorbringt.

Gruppe der Erdalkalimetalle.

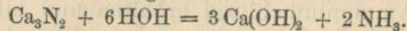
Calcium. Strontium. Baryum.

Zweiwertige Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich schon mit Sauerstoff verbinden sowie Wasser zersetzen und stark basische Oxyde (die alkalischen Erden), sowie Hydroxyde bilden, welche in Wasser viel weniger löslich sind, als die der

Alkalien. Die Oxyde werden weder von Kohlenstoff, noch von Wasserstoff zu Metallen reduziert. Die normalen Phosphate, Sulfate und Karbonate sind in Wasser sehr schwer löslich oder unlöslich, ihre Sulfide hingegen sind wie die der Alkalien, leicht löslich.

Die Löslichkeit ihrer Hydroxyde steigert sich vom Calcium zum Baryum, die ihrer Sulfate nimmt vom Calcium zum Baryum ab. Die Metalle heißen Erdalkalimetalle, weil sie sich in ihrem Verhalten sowohl an die Alkalimetalle, als an die Erdmetalle anschließen. Auch mit Wasserstoff geben sie Verbindungen, welche im Gegensatze zu denen der Alkalimetalle graue Pulver sind.

Mit Stickstoff verbinden sie sich bei Rotglut zu Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , die von Wasser folgendermassen zersetzt werden:



Mit Kohlenstoff verbinden sie sich bei der Hitze des elektrischen Ofens zu den Karbiden CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 ; verwendet man statt der Erdalkalimetalle Oxyde, so verbinden sich die freigewordenen Metalle sofort mit dem Kohlenstoff, weshalb man die Erdalkalimetalle nicht beim Glühen der Oxyde mit Kohle erhält.

Mit dem Atomgewicht nimmt die chemische Energie dieser Metalle zu. So werden z. B. Calciumhydroxyd und Calciumkarbonat beim Glühen leicht zersetzt, Baryumhydroxyd gar nicht, Baryumkarbonat schwierig und die betreffenden Strontiumverbindungen stehen in ihrem Verhalten in der Mitte.

Die Salze werden, im Gegensatze zu den Salzen der nachfolgenden Gruppen, durch Ammoniaklösung nicht zersetzt.

I. Calcium.

Atomgewicht 39,9 = Ca.

Findet sich nie frei, dagegen in seinen Verbindungen überall, oft in sehr grosser Menge. In mächtigen Schichten findet es sich als Karbonat und als Sulfat (siehe diese). Calciumsilikate sind ein Bestandteil fast aller kieselsäurehaltigen Mineralien; Calciumphosphat findet sich in den Mineralien Apatit und Phosphorit. Im Fluss- und Quellwasser bilden Calciumkarbonat und Calciumsulfat den Hauptbestandteil der darin enthaltenen Mineralstoffe; Calciumsalze sind stets im Organismus der Pflanzen und Tiere enthalten. Man erhält Calcium durch Elektrolyse des geschmolzenen Calciumchlorids oder Erhitzen derselben mit Natrium, als hellgelbes Metall, härter als Blei, vom spez. Gew. 1,58, welches, wie Kalium, unter Petroleum aufzubewahren ist.

a. Verbindungen des Calciums.

Calciumoxyd, Ätzkalk, Kalk, Gebrannter Kalk, CaO , **Calcaria usta*, wird erhalten durch Glühen reinen Calciumkarbonats (z. B. weissen Marmors), im Großen durch Glühen unreinen Calciumcarbonats (des Kalksteins) in sog. Kalköfen. Es bildet dichte, weifliche, amorphe Massen von alkalischer Reaktion, an der Luft Feuchtigkeit und Kohlendioxyd anziehend und zerfallend zu $\text{CaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$; infolge seiner Unschmelzbarkeit dient Calciumoxyd zur Anfertigung von Tiegeln für das Knallgasgebläse, sowie zum DRUMMONDSchen Kalklicht (S. 72). Mit Wasser vereinigt es sich unter starker Erhitzung (Löschen des Kalkes) und es entsteht weisses pulveriges

Calciumhydroxyd, Gelöschter Kalk, Ca(OH)_2 , löslich in 700 Gewtl. kaltem und nur in 1300 Gewtl. heißem Wasser, weshalb sich die kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen trübt. Die wässrige Lösung, Kalkwasser, *Aqua Calcis*, **Aqua Calcariae*, reagiert stark alkalisch und trübt sich an der Luft infolge der Ausscheidung von Calciumkarbonat.

Mörtel. Calciumhydroxyd nimmt aus der Luft mit Begierde Kohlendioxyd auf, und hierauf beruht das Festwerden des Luftmörtels, einer breiigen Mischung von Sand, gelöschtem Kalk und Wasser. Die Gleichung $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ erklärt das starke Auftreten von Feuchtigkeit in bewohnten Neubauten.

Zement. Enthält ein Kalkstein viel Aluminiumsilikate (Thon), so bildet sich beim Brennen desselben Calciumaluminiumsilikat, welches sich dann nicht mehr mit Wasser löschen, d. h. Calciumhydrat bilden kann. Hingegen erhärtet ein solches Produkt mit Wasser angerührt und bleibt selbst unter Wasser unverändert hart, weshalb man es als Hydraulischer Kalk oder Zement besonders zu Wasserbauten benützt. Die breiige Mischung von Sand, Zement, Wasser führt den Namen Wassermörtel. Das Erhärten findet infolge der Bildung wasserhaltiger Aluminium-Calciumsilikate und basischer Calciumaluminat (siehe Aluminium) statt.

Calciumsulfid, CaS , wird rein wie K_2S , unrein als Rückstand bei der Sodafabrikation erhalten. Rein ist es farblos und in Wasser sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es zu schwerlöslichem Calciumhydroxyd und leichtlöslichem Calciumhydrosulfid: $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca(SH)}_2$.

Reines Calcium-, Strontium-, Baryumsulfid leuchten nach der Bestrahlung mit Sonnenlicht im Dunkeln, verlieren aber

diese Eigenschaft in feuchter Luft (Bologneser Leuchtstein; Anwendung zu selbstleuchtenden Gegenständen).

Calcium sulfuratum, Kalkschwefelleber der Apotheken, durch Erhitzen von Calciumoxyd mit Schwefel entstehend, bildet graugelbe oder rötliche Massen aus CaS , CaO und CaSO_4 .

Calciumhydrosulfid, Calciumsulfhydrat, $\text{Ca}(\text{SH})_2$, bildet sich beim Reinigen des Leuchtgases (Gaskalk) und wird durch Einwirkung von H_2S auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als graue Masse erhalten: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Ca}(\text{SH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ferner aus Calciumsulfid (siehe S. 193). Sein wässriger Brei zerstört die Haare (BÖTTGERS Depilatorium) und dient auch zum Entwollen der Schaffelle.

Calciumpolysulfide, Ca_2S_3 , Ca_2S_6 etc., werden gemengt mit Calciumsulfat durch Erhitzen von Calciumoxyd mit den entsprechenden Mengen Schwefel erhalten. Sie verhalten sich wie die entsprechenden Kaliumpolysulfide und dienen besonders zur Darstellung des weissen, präzipitierten Schwefels (Schwefelmilch, S. 84).

Calciumchlorid, Chlorcalcium, CaCl_2 , Calcium chloratum, findet sich in Stassfurt im Tachhydrit, $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ und wird durch Auflösen von Calciumkarbonat (Marmor, Kreide) in Salzsäure erhalten, in grosser Menge bei der Ammoniakfabrikation und beim SOLVAYSchen Sodaverfahren. Aus seinen Lösungen gewinnt man beim Abdampfen grosse, farblose Kristalle von der Formel $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, welche bei 29° in ihrem Kristallwasser schmelzen und bei 200° in weisses, poröses, wasserfreies Calciumchlorid übergehen; dieses schmilzt bei 719° und bildet dann eine kristallinische Masse, welche begierig Wasser anzieht, also an der Luft zerfließt, und als Trockenmittel für Gase etc. dient; es absorbiert Ammoniak und bildet damit ein weisses, voluminöses Pulver, $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$.

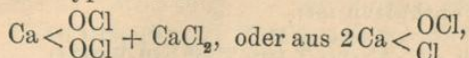
Die bei technischen Prozessen als Nebenprodukte gewonnenen grossen Mengen von Calciumchlorid werden jetzt durch Magnesiumoxyd bei Gegenwart von CO_2 in Magnesiumchlorid verwandelt und dieses weiterhin auf Chlor verarbeitet (S. 97).

Calciumfluorid, CaF_2 , kommt in farblosen, gelben, grünen, violetten Kristallen oder Massen als Flußspat vor, in geringer Menge in den Pflanzenaschen, Knochen und dem Zahnschmelze. Es ist in Wasser unlöslich und phosphoresziert beim Erhitzen oder wenn es dem Sonnenlichte ausgesetzt war. Infolge seiner leichten Schmelzbarkeit dient es als Flußmittel bei Hüttenprozessen.

Calciumhypochlorit, Unterchlorigsaures Calcium, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, ist rein nicht bekannt.

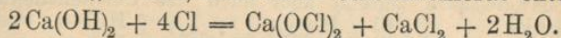
Chlorkalk, Bleichkalk, *Calcaria chlorata,

Calcium hypochlorosum, besteht aus Calciumchlorid und Calciumhypochlorit:



Das Calciumchlorid läßt sich nicht aus dem Chlorkalk isolieren, weshalb letztere Formel die wahrscheinlichere ist.

Darstellung. Durch Leiten von Chlorgas über Schichten trockenen Calciumhydroxyds, wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf, damit kein Calciumchlorat entsteht:



Es gelingt bei dieser Darstellung nicht, alles Calciumhydroxyd mit Chlor zu verbinden, so daß der Chlorgehalt des Produktes nur 25 und 36 Proz. beträgt, und stets noch Calciumhydroxyd vorhanden ist.

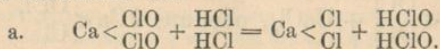
Eigenschaften. Weißes Pulver von chlorähnlichem Geruche. In Wasser löst sich das Calciumchlorid und Calciumhypochlorit auf, während das Calciumhydroxyd zum größten Teil ungelöst bleibt.

Chlorkalk entwickelt beim Stehen an der Luft Chlor, welches durch das Kohlendioxyd der Luft frei gemacht wird; auch bei Luftabschluss zersetzt er sich, namentlich durch Mitwirkung von Licht und Wärme, unter Sauerstoffentwicklung, zuweilen sogar explosionsartig, weshalb er an dunklen, kühlen Orten und in nicht fest verschlossenen Gefäßen aufzubewahren ist.

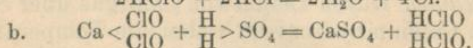
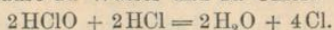
Viele Metalloxyde, z. B. Co_2O_3 , CuO , entwickeln beim Erwärmen mit Chlorkalklösung Sauerstoff; wahrscheinlich vereinigt sich der O der Metalle mit dem O des Chlorkalks zu freiem Sauerstoff: $\text{Ca(ClO)}_2 + 2\text{Co}_2\text{O}_3 = \text{CaCl}_2 + 4\text{O} + 4\text{CoO}$; das gebildete Metalloxydul wird dann wieder durch Chlorkalk in Metalloxyd verwandelt, welches wiederum auf den Chlorkalk einwirkt.

Der officinelle Chlorkalk soll mindestens 25 Proz. wirksames Chlor enthalten; wirksames Chlor wird das Chlor genannt, welches aus dem Chlorkalke beim Übergießen mit Säuren frei wird; selbst schwache Säuren, wie die Kohlensäure, machen Chlor frei, infolge dessen dient Chlorkalk zum Zerstören organischer Farbstoffe, sowie übler Gerüche und Miasmen (zum Desinfizieren).

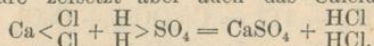
Salz- und Schwefelsäure machen aus Chlorkalk doppelt so viel Chlor frei, als im Calciumhypochlorit desselben enthalten ist:



Die freigewordene unterchlorige Säure zersetzt sich sofort mit der überschüssigen Salzsäure zu Wasser und zu Chlor:



Die Schwefelsäure zersetzt aber auch das Calciumchlorid des Chlorkalks:



Die unterchlorige Säure und die Salzsäure setzen sich zu Wasser und Chlor um: $2\text{HClO} + 2\text{HCl} = 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl}$.

Calciumsulfat, Schwefelsaurer Kalk, CaSO_4 .

Vorkommen. 1. Mit 2 Mol. Wasser als Gips, und zwar als Gipsstein in dichten, meist unreinen Massen, als Alabaster in weissen, körnig kristallinischen, durchscheinenden Massen, kristallisiert in monoklinen Prismen als Gipsspat, Marienglas, Selenit.

2. Wasserfrei in rhombischen Kristallen als Anhydrit.

Darstellung. Künstlich erhält man Calciumsulfat als einen weissen, kristallinischen Niederschlag, ebenfalls $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, wenn man die konzentrierte Lösung eines Calciumsalzes mit Schwefelsäure versetzt.

Eigenschaften. Gips verliert beim Erhitzen auf 120° sein Kristallwasser vollständig; man erhält so den gebrannten Gips (*Calcium sulfuricum ustum); letzterer, mit Wasser zu einem Brei angerührt, verbindet sich mit diesem wieder unter Erwärmen und erhärtet rasch. Hierauf beruht die Anwendung des gebrannten Gipses zur Herstellung von Figuren, Abdrücken, Gipsverbänden etc. Wird Gips bei über 160° entwässert, so verbindet er sich nicht mehr mit Wasser und heisst totgebrannt; ebenso verbindet sich Anhydrit nicht mit Wasser. Calciumsulfat ist in Wasser etwas löslich und findet sich in den meisten Quellwässern; man nennt solches Wasser permanent hart, da sich Calciumsulfat beim Kochen des Wassers nicht abscheidet, im Gegensatz zum temporär harten Wasser, welches Calciumkarbonat gelöst enthält, das sich beim Kochen abscheidet (S. 78).

Calciumphosphate. Tertiäres oder neutrales Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, kommt als Apatit und Phosphorit in Verbindung mit Chlor- und Fluorcalcium vor (S. 128). Es macht $\frac{2}{3}$ des Knochengerüsts der Tiere aus, bildet den Hauptbestandteil der Koprolithen und einiger Guanosorten und findet sich, wenn auch oft nur in geringer Menge, in der Asche aller tierischen und pflanzlichen Organe. In reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich zum Teil in Wasser, welches CO_2 oder gewisse Salze enthält.

Ein unreines tert. Calciumphosphat ist die bei der Entphosphorung des Eisens gewonnene sogenannte Thomasschlacke, welche fein gepulvert ein wertvolles Düngemittel bildet. Reines tert. Calciumphosphat entsteht beim Vermischen einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Dinatriumphosphat mit Calciumchloridlösung als gallertartiger Niederschlag, welcher getrocknet eine weiße amorphe Masse bildet.

Sekundäres Calciumphosphat, $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, *Calcium phosphoricum, findet sich häufig in Harnsteinen und Harnsedimenten in mikroskopischen Kristallen. Man erhält es durch Vermischen von Dinatriumphosphatlösung mit Calciumchloridlösung als ein weißes, kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver.

Primäres Calciumphosphat, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, wird beim Behandeln von tertiärem oder sekundärem Calciumphosphat mit Schwefelsäure erhalten (S. 128 b.) und scheidet sich beim Abdampfen der Lösung in farblosen, zerfließlichen, sauer reagierenden Schuppen ab. Es ist in Wasser leicht löslich und wirkt deshalb als Düngemittel weit rascher als das tertiäre Salz. Mit Gips gemischt bildet es das Düngemittel Superphosphat (S. 128 b.)

Calciumkarbid, CaC_2 , durch Schmelzen von CaO mit Kohle im elektrischen Ofen erhalten, ist eine grauschwarze Masse, welche mit Wasser Acetylen (siehe dieses) entwickelt.

Calciumkarbonat, Kohlensäurer Kalk, CaCO_3 .
Vorkommen. 1. Amorph oder undeutlich kristallinisch als Kalkstein, körnig kristallinisch als Marmor, amorph oder körnig kristallinisch verbunden mit Magnesiumkarbonat (ganze Gebirgsketten bildend) als Dolomit, $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, ziemlich rein und amorph als Kreide, schiefrig als lithographischer Schiefer etc.

2. Kristallisiert als Kalkspat in Rhomboedern (S. 204) und als Aragonit in rhombischen Säulen.

3. In allen Pflanzenaschen und in allen Klassen des

Tierreiches, besonders reichlich in den Knochen der Wirbeltiere; ferner im Harn der Pflanzenfresser und in vielen pathologischen Konkrementen, wie Harnsteinen etc.

Die Korallen-, Auster-, Muschel-, Schnecken- und Eierschalen, die Perlen etc. bestehen größtenteils aus Calciumkarbonat. Ganze Inselgruppen sind aus Korallen aufgebaut; Kreide ist nichts anderes, wie eine Anhäufung der Schalen winziger Seetiere.

Darstellung. Durch Vermischen einer Calciumsalz-lösung mit Alkalikarbonat erhält man einen weißen, kristallinischen Niederschlag von Calciumkarbonat (*Calcium carbonicum praecipitatum).

Eigenschaften. Beim Glühen zerfällt es in Kohlendioxyd und Calciumoxyd: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$. In reinem Wasser ist es unlöslich, Kohlendioxyd enthaltend löst es aber auf, weshalb alles aus kalkhaltigem Boden kommende Wasser Calciumkarbonat als primäres Salz enthält: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$; dieses der Luft ausgesetzt verliert Kohlendioxyd, und Calciumkarbonat fällt wieder aus; auf diese Weise bildet sich der Sprudelstein, Tropfstein, Kalktuff etc.; dasselbe findet beim Kochen statt, wobei sich die Karbonate als kristallinische Kruste an den Gefäßen abscheiden und so den Kesselstein bilden (temporär hartes Wasser S. 78).

Calciumsilikat, Kieselsaurer Kalk, CaSiO_3 , ein Bestandteil vieler Silikate, findet sich rein in kristallinischen Massen als Wollastonit. Es wird durch Schmelzen von Siliciumdioxyd (Sand) mit Calciumkarbonat als eine weiße kristallinische Masse erhalten.

Glas. Calciumsilikat ist undurchsichtig und in Wasser unlöslich, Kalium- oder Natriumsilikat durchsichtig und in Wasser löslich; sowohl die Calcium- als die Alkalisilikate werden durch Säuren zersetzt. Schmilzt man aber Calciumsilikat im richtigen Verhältnisse mit Kalium- oder Natriumsilikat zusammen, so erhält man eine durchsichtige, amorphe Verbindung, die weder von Wasser, noch von Säuren angegriffen und im gewöhnlichen Leben Glas genannt wird. Zur Darstellung des Glases wird ein Gemenge von Sand, Kalkstein und Soda geschmolzen.

Böhmisches Glas wird mit Pottasche statt mit Soda, Englisches Glas aus Sand, Pottasche und Bleioxyd hergestellt.

1. Gewöhnliches weißes Glas ist Natriumcalciumsilikat, dient zur Herstellung von Trinkgläsern, Fensterglas, chemischen Apparaten. Härter, aber leichter schmelzbar als Kaliglas.

2. Gemeines grünes Glas, Bouteillenglas, ist aus unreinem Material dargestellt und Natriumcalciumsilikat, das durch Ferro- oder Ferrisilikat grün oder gelb gefärbt ist.

3. Böhmisches Glas, Crownglas, ist Kaliumcalciumsilikat, schwerer schmelzbar als Natriumglas und wird besonders zu chemischen Geräten, welche Glühhitze vertragen müssen, verarbeitet.

4. Englisches Kristallglas, Flintglas oder Straß, ist Kaliumbleisilikat, schmilzt leicht, ist stark Lichtbrechend, besitzt hohen Glanz und wird zu optischen und Luxusgegenständen (künstlichen Edelsteinen etc.) verarbeitet.

5. Jenenser Glas, ausgezeichnet durch sein Brechungs- und Zerstreuungsvermögen und daher jetzt fast ausschließlich in der Optik verwendet, wird durch teilweisen Ersatz der Silikate durch borsaure, phosphorsaure oder Fluorverbindungen hergestellt.

6. Hartglas oder elastisches Glas wird erhalten, indem man glühendes Glas in heißes Öl taucht und darin langsam erkalten läßt. Auf den Boden geworfen, klingt es wie Metall und zerbricht selten; bekommt es aber nur einen kleinen Sprung, so zerfällt es in seiner ganzen Masse in feine Splitter.

7. Gefärbtes Glas erhält man durch Auflösen kleiner Mengen von Metalloxyden in geschmolzenem Glase. Man färbt Glas mit Kobaltoxyd blau, mit Eisenoxyd gelb, mit Kupferoxydul oder Goldoxyd rubinrot, mit Chromoxyd smaragdgrün, mit Uranoxyd fluoreszierend grüngelb, mit Manganoxyden violett. Sog. schwarzes Glas ist nur sehr intensiv gefärbtes violettes, braunes oder blaues Glas. Durch Eisenoxydul (siehe 2) grün gefärbtes Glas wird durch Zusatz von Manganoxyden (Braunstein) entfärbt, da die hierdurch entstehende violette Färbung die Komplementärfarbe von grün ist. Milchglas wird durch Zusatz von Knochenasche oder Kryolith erhalten.

b. Erkennung der Calciumverbindungen.

1. Dieselben färben die nichtleuchtenden Flammen gelbrot; das Spektrum dieser Flammen enthält namentlich eine intensiv grüne und eine blaue Linie.

2. Ammoniumoxalat bewirkt selbst in sehr verdünnter Lösung der Calciumsalze eine weiße Fällung von Calciumoxalat, unlöslich in Essig- und Oxalsäure (Ba- und Sr-Salze werden nur aus ihren konz. Lösungen gefällt).

3. Schwefelsäure erzeugt nur in konzentrierten, nicht in verdünnten Calciumsalzlösungen eine Fällung, da geringe Mengen von Calciumsulfat im Wasser löslich sind.

2. Strontium.

Atomgewicht 87,4 = Sr.

Findet sich nur gebunden, und zwar als Karbonat, SrCO_3 , im Strontianit und als Sulfat, SrSO_4 , im Cölestin. Das gelbe Metall wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Strontiumchlorid erhalten, ist härter als Calcium und vom spez. Gew. 2,5.

a. Verbindungen des Strontiums.

Strontiumoxyd, SrO , erhält man durch Glühen von Strontiumnitrat. Mit Wasser verbindet es sich unter Erhitzung zu

Strontiumhydroxyd, Sr(OH)_2 , welches in Wasser löslicher ist als Calciumhydroxyd (1:50 Gewtl. Wasser) und beim Glühen wieder in Wasser und Strontiumoxyd zerfällt.

Strontiumsalze stellt man aus Strontiumkarbonat dar, indem man dasselbe durch die betreffenden Säuren zersetzt. Neuerdings haben die Strontiumsalze große Bedeutung erlangt durch ihre Verwendung in der Zuckerfabrikation (siehe „Rohrzucker“).

Strontiumbromid, $\text{SrBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet lange, leichtlösliche Säulen, welche medizinische Verwendung finden.

b. Erkennung der Strontiumverbindungen.

1. Dieselben färben die nichtleuchtende Gasflamme schön karminrot (Anwendung von Strontiumnitrat in der Feuerwerkerei); das Spektrum dieser Flamme ist ausgezeichnet durch mehrere gelbrote und eine blaue Linie.

2. Schwefelsäure fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen weißes Strontiumsulfat.

3. Baryum.

Atomgewicht 137,1 = Ba.

Findet sich nur gebunden als Karbonat, BaCO_3 , im Witherit und als Sulfat, BaSO_4 , im Schwerspat. Das hellgelbe Metall wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Baryumchlorid erhalten, hat das spez. Gew. 3,6, schmilzt bei Rotglut, ist schwerer flüchtig wie Ca und Sr.

a. Verbindungen des Baryums.

Baryumoxyd, BaO , und **Baryumhydroxyd**, Ba(OH)_2 , werden wie die betr. Strontiumverbindungen erhalten.

Baryumhydroxyd ist in 20 Gewtl. Wasser löslich (Barytwasser) und schmilzt bei Rotglut unzersetzt.

Baryumsuperoxyd, BaO_2 , entsteht beim Erhitzen von Baryumoxyd im Sauerstoffstrom auf etwa 350° ; beim Glühen zerfällt es

3. Gruppe des Magnesiums: Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium.
4. Gruppe des Silbers: Kupfer, Silber, Quecksilber.
5. Gruppe der Erdmetalle.
 - a. Die seltenen Erdmetalle: Skandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Didym, Ytterbium, Erbium, Terbium, Samarium.
 - b. Die Aluminiumgruppe: Aluminium, Gallium, Indium, Thallium.
6. Gruppe des Zinns: Zinn, Titan, Zirkon, Thorium, Germanium, Blei.
7. Gruppe des Wismuts: Wismut, Vanadin, Niob, Tantal.
8. Gruppe des Chroms: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.
9. Gruppe des Eisens: Mangan, Eisen, Kobalt Nickel.
10. Gruppe der Gold- und der Platinmetalle: Platin, Osmium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium.

Gruppe der Alkalimetalle.

Lithium. Natrium. Kalium. Rubidium. Caesium.
(Ammonium.)

Einwertige Metalle, bei gewöhnlicher Temperatur weich, bei ziemlich niedriger Temperatur schmelzbar, bei starkem Erhitzen flüchtig. Sie oxydieren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzen Wasser heftig schon in der Kälte und bilden dann Hydroxyde (die Alkalien), welche in Wasser sehr löslich, bei hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig und die stärksten Basen sind.

Ihre Karbonate, Sulfate, Phosphate und Sulfide sind in Wasser löslich, während die Karbonate und Phosphate aller anderen Metalle in Wasser unlöslich sind. Das spez. Gewicht, die Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und chemische Energie wächst mit steigendem Atomgewichte, also vom Lithium zum Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium.

1. Kalium.

Atomgewicht 39 = K.

Vorkommen. Nur in Form von Salzen. Das Chlorid und Sulfat findet sich im Meerwasser, außerdem bilden sie mächtige Lager, meist über Steinsalz, in Stafsfurt und Galizien. Die sog. Stafsfurter Abraumsalze enthalten namentlich Karnallit (S. 174) und Kainit (S. 176), welche besonders als wertvolle Düngemittel (Kalidünger) dienen. Am häufigsten findet es sich als Kaliumsilikat in Verbindung mit Aluminiumsilikat, namentlich als Feldspat und Glimmer. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangen die Kaliumverbindungen in die Ackerkrume,

wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff. Es hat, wie alle Superoxyde, keine basischen Eigenschaften; verd. Säuren geben damit Wasserstoffsperoxyd, welches bei Gegenwart von Mangansperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerfällt (S. 63). Konz. Schwefelsäure entwickelt aus BaO_2 ozonhaltigen Sauerstoff (S. 69). Kaliumferriocyanid (siehe dieses) sowie alle Schwermetallsalze entwickeln daraus bei Gegenwart von Wasser Sauerstoff.

Baryumsalze erhält man aus dem Baryumkarbonat durch Zersetzung mit den betr. Säuren, Abdampfen und Umkristallisieren.

b. Erkennung der Baryumverbindungen.

1. Dieselben färben die nichtleuchtende Gasflamme gelblichgrün, das Spektrum dieser Flamme besteht aus mehreren Linien, von denen besonders eine orange und mehrere grüne charakteristisch sind.

2. Schwefelsäure fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen weißes, pulveriges Baryumsulfat, BaSO_4 , das auch als Anstrichfarbe (Permanentweiß) dient.

3. Kaliumchromat fällt gelbes Baryumchromat, BaCrO_4 , unlöslich in Essigsäure; Calcium- und Strontiumsalze werden hierdurch nicht gefällt.

Gruppe des Magnesiums.

Beryllium. Magnesium. Zink. Kadmium.

Zweiwertige Metalle, beim Erhitzen sich verflüchtigend und bei Luftzutritt zugleich mit Flamme zu Oxyden verbrennend. Sie oxydieren sich bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft nicht; Zink und Kadmium zerlegen Wasser auch in der Siedhitze nicht, Beryllium und Magnesium nur schwierig, hingegen alle bei Rotglut. Ihre Oxyde, Hydroxyde, Karbonate und Phosphate sind in Wasser unlöslich, ihre Sulfate leicht löslich. Die Sulfide des Berylliums und Magnesiums sind in Wasser löslich, die des Zinks und Kadmiums unlöslich. Die Oxyde des Berylliums und Magnesiums werden durch Kohle nicht zu Metallen reduziert; die Karbonate und Chloride erleiden beim Erwärmen leicht Zersetzung zu basischen Salzen.

1. Beryllium.

Atomgewicht 9,0 = Be.

Findet sich nur gebunden in einigen Mineralien, hauptsächlich im Beryll, einem Aluminium-Berylliumsilikat $(\text{Be}_3\text{Al}_2)\text{Si}_6\text{O}_{18}$, dessen durch Chromoxyd grügefärbte Varietäten den Edelstein Smaragd bilden. Es wird wie Aluminium dargestellt, ist ein silberweißes Metall vom spez. Gew. 1,64 und giebt nebst seinen Salzen keine Flammenfärbung und kein Spektrum.

2. Magnesium.

Atomgewicht 24,3 = Mg.

Vorkommen. Nur gebunden: 1. Als Karbonat den Magnesit, $MgCO_3$, und dieser verbunden mit Calciumkarbonat den Dolomit (S. 197) bildend.

2. Als Silikat bildet es die Mineralien Olivin, Talk, Speckstein, Serpentin, Meerschaum. Magnesium-Calciumsilikate bilden die Augite, Hornblenden und den Asbest. Zerriebener Talk, ein weißes, fettig anzuführendes Pulver, dient als Streupulver (*Talcum).

3. Als Sulfat und Chlorid findet es sich im Meerwasser, sowie in den Bitterwässern, denen es den bitteren Geschmack verleiht. In den Stafsfurter Abraumsalzen findet sich Karnallit, $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$, Kainit, $K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6H_2O$, und Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$.

4. Als Phosphat und Karbonat im Pflanzen- und Tierreiche, besonders in den Samen und Knochen. Manche tierische Konkremente, wie Harn- und Darmsteine, bestehen aus Ammoniummagnesiumphosphat, $Mg(NH_4)PO_4$, welches auch im Guano vorkommt.

Darstellung. Früher durch Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Natrium, jetzt im großen durch Elektrolyse von geschmolzenem Magnesiumchlorid resp. Karnallit.

Eigenschaften. Silberglänzendes, an trockner Luft sich nicht oxydierendes Metall, vom spez. Gew. 1,75, welches sich hämmern, zu Draht ausziehen und in Formen gießen läßt. Es schmilzt gegen 800° und destilliert bei heller Rotglut. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit blendend weißem, an chemischen Strahlen reichem Lichte, indem das entstehende nichtflüchtige Magnesiumoxyd zum Glühen erhitzt wird (Anwendung in der Feuerwerkerei und Photographie). Verd. Säuren lösen es rasch unter Wasserstoffentwicklung; beim Kochen mit Wasser entwickelt es langsam Wasserstoff; Alkalien greifen es nicht an. Es ist ein starkes Reduktionsmittel und entzieht den meisten Oxyden beim Erhitzen den Sauerstoff.

a. Verbindungen des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, Bittererde, Talkerde, Magnesia, MgO , *Magnesia usta, Magnesium oxydatum, durch Glühen des Magnesiumkarbonats oder Magnesiumhydroxydes erhalten, ist ein weißes, amorphes, unschmelzbares, sehr leichtes, in Wasser unlösliches Pulver; nur schwach gegläht, verbindet es sich mit Wasser zu

MgCO₃

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$; dieses entsteht beim Mischen einer Magnesiumsalzlösung mit Alkalilauge (allgemeine Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde.) Es ist ein weißes, amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver, erhitzt in Wasser und Magnesiumoxyd zerfallend: $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, Vorkommen S. 202, wird bei vielen chem. Prozessen als Nebenprodukt gewonnen, kristallisiert mit $6H_2O$ in zerfließlichen Kristallen, welche beim Abdampfen sich zersetzen und zur Chlorfabrikation (S. 97) dienen. Wasserfrei wird es durch Glühen des wasserhaltigen Magnesiumchlorids im Salzsäurestrom erhalten.

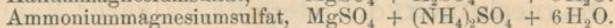
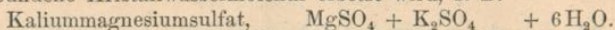
Magnesiumsulfat, Bittersalz, $MgSO_4$, findet sich in vielen Mineralwässern (Bitterwässern) und wird durch Auflösen von Magnesiumkarbonat in verd. Schwefelsäure und Abdampfen zur Kristallisation in kleinen, farblosen, rhombischen Kristallen von der Zusammensetzung $MgSO_4 + 7H_2O$, von unangenehm bitterem Geschmacke, löslich in 1,5 Gewtln. kaltem Wasser, erhalten (*Magnesium sulfuricum). Aus seiner auf 70° erhitzten Lösung kristallisiert $MgSO_4$ mit 6 Mol. H_2O , bei 0° hingegen mit 12 Mol. H_2O .

In Stalsfurt findet es sich im Kainit (S. 202) und als Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$; letzterer unterscheidet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser (in 400 Gewtln.) vom Bittersalze; beim Kochen mit Wasser wird er allmählich gelöst und kristallisiert dann mit 7 Mol. H_2O aus.

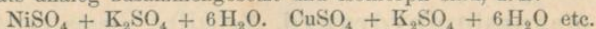
Beim Erhitzen auf 100° verliert es 5 Mol. Wasser (*Magnesium sulfuricum siccum, $MgSO_4 + 2H_2O$), bei 150° verliert es noch 1 Mol. Wasser, das letzte Mol. Wasser hingegen entweicht erst gegen 260° ; solches fester gebundene Kristallwasser heißt Konstitutionswasser (siehe „Wasser“).

Magnesiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle in

monoklinen Prismen kristallisierende Doppelsalze, indem das fester gebundene Kristallwassermolekül ersetzt wird, z. B.



Die dem Magnesiumsulfat analog konstituierten Sulfate des Zinks, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels sind alle isomorph und enthalten, wie auch das mit 5 Mol. H_2O kristallisierende Cuprisulfat, ebenfalls ein Mol. H_2O fester gebunden. Sie alle, ferner Merkurisulfat, bilden Doppelsalze, welche denen des Magnesiumsulfats analog zusammengesetzt und isomorph sind, z. B.



Magnesiumkarbonat, MgCO_3 , findet sich in Rhomboëdern als Magnesitpat (isomorph den Karbonaten Kalkspat, Zinkspat etc.) in kristallinen Massen als Magnesit, ferner im Dolomit (S. 197). *MgCO₃ + nH₂O*

Fällt man, nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Karbonate, eine Magnesiumsalzlösung mit Alkalikarbonat, so erhält man nicht normales, sondern basisches Magnesiumkarbonat, das je nach Konzentration und Temperatur der Flüssigkeiten verschiedene Zusammensetzung hat und das Magnesiumkarbonat des Handels (*Magnesium carbonicum, Magnesia alba) bildet; dieses hat gewöhnlich die Formel $4\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, und ist ein weißes, lockeres Pulver, im Handel meist in Würfel geformt vorkommend, unlöslich in Wasser, beim Glühen in Magnesiumoxyd, Kohlendioxyd und Wasser zerfallend.

b. Erkennung der Magnesiumverbindungen.

1. Dieselben werden, mit Kobaltosalzlösung befeuchtet und dann auf Kohle erhitzt, fleischrot gefärbt.

2. Sie unterscheiden sich wesentlich von den Erdalkaliverbindungen durch die Löslichkeit ihres Sulfats, die Fällbarkeit durch Ammoniak, sowie durch ihr Verhalten bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

3. Die Neigung der Magnesiumsalze, mit Ammoniumsalzen lösliche Doppelverbindungen zu bilden, bewirkt, daß sie bei Anwesenheit einer genügenden Menge eines Ammoniumsalzes weder durch die Karbonate noch durch die Hydrate der Alkalien oder durch Ammoniak gefällt werden.

4. Durch eine Mischung von Natriumphosphat und Ammoniak entsteht auch bei Gegenwart von Ammonium-

salzen eine weisse kristallinische Fällung von Ammoniummagnesiumphosphat $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, dem am schwersten löslichen Salze des Magnesiums.

3. Zink.

Atomgewicht 65,2 = Zn.

Vorkommen. Nicht frei, sondern als Edelgalmei, Zinkspat, ZnCO_3 , als Kieselzinkerz, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, als gewöhnl. Galmei (Kieselzinkerz mit Zinkkarbonat), als Zinkblende, ZnS , als Rotzinkerz, ZnO .

Fast alle diese Erze enthalten etwas Kadmium.

Darstellung. Durch Glühen der Zinkerze an der Luft (Rösten) erhält man Zinkoxyd, welches mit Kohle in Retorten erhitzt und hierdurch zu Metall reduziert wird ($\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$). Dieses verflüchtigt sich und wird in Vorlagen aufgefangen. Im Anfange sind die Vorlagen noch so kalt, daß sich das Zink sofort pulverförmig abscheidet, gemischt mit etwas Zinkoxyd (welches sich infolge der zuerst in den Gefäßen enthaltenen Luft bildet) und mit dem leichter flüchtigen Kadmium. Dieses Zinkstaub genannte Pulver dient als Reduktionsmittel und zur Darstellung des Kadmiums.

Eigenschaften. Bläulich weisses Metall von kristallinischem Bruche, bei gewöhnlicher Temperatur spröde; bei 100° läßt es sich hämmern und walzen, bei 200° wird es wieder spröde. Es hat das spez. Gew. 7,2, schmilzt bei 433° und siedet bei 1040° ; der Dampf entzündet sich an der Luft und verbrennt mit grünlicher Flamme zu Zinkoxyd. An feuchter Luft bedeckt es sich mit einer dünnen Schicht von basischem Zinkkarbonat; wegen seiner ziemlichen Beständigkeit an der Luft wird es ausgewalzt, als Zinkblech, sowie zum Überziehen von Eisenblech (sog. galvanisiertes Eisen) vielfach verwendet. Zinkstücke zersetzen Wasser erst bei Rotglut, Zinkstaub hingegen schon allmählich bei gewöhnlicher Temperatur. Das Molekulargewicht des Zinkdampfes beträgt 65,1, wonach das Zinkmolekül nur aus einem Atom besteht. In verd. Säuren löst es sich um so leichter, je unreiner es ist; reines Zink wird von verd. Schwefelsäure kaum angegriffen, da es im Augen-

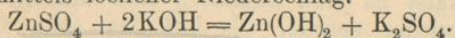
blick des Eintauchens sofort von einer Wasserstoffatmosphäre umgeben wird, welche weitere Angriffe der Säure unmöglich macht; setzt man aber etwas Platinchlorid zu, so tritt sofort ununterbrochene Wasserstoffentwicklung ein. Mit Salpetersäure findet keine Wasserstoffentwicklung statt, da der entstehende Wasserstoff die Salpetersäure reduziert (S. 113). Auch in heißer Alkalilauge löst sich Zink unter Wasserstoffentwicklung auf: $\text{Zn} + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{ONa})_2 + 2\text{H}$. Aus den Lösungen der Salze des Kupfers, Bleis, Zinns, Silbers, Goldes, Platins etc. scheidet Zink die betreffenden Metalle als Pulver, manche schwammig ab.

a. Legierungen des Zinks S. 210.

b. Verbindungen des Zinks.

Zinkoxyd, ZnO , bildet sich beim Verbrennen des Zinks an der Luft (*Zincum oxydatum crudum, Flores Zinci) oder beim Glühen von Zinkkarbonat (*Zincum oxydatum). Es ist ein weißes, feines, amorphes, wasserunlösliches, in verd. Säuren lösliches Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend gelb wird. Dient als Anstrichfarbe unter dem Namen Zinkweifs.

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, entsteht auf Zusatz von Alkalilauge oder Ammoniak zu einer Zinksalzlösung als ein weißer, im Überschusse des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.



Beim Erhitzen zerfällt es in Zinkoxyd und Wasser.

Zinkchlorid, ZnCl_2 , *Zincum chloratum, entsteht durch Lösen von Zink in Salzsäure und vorsichtiges Abdampfen als weiße, ätzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, an der Luft zerfließlich; kommt auch in Stangen gegossen in den Handel. Die salzsäurefreie, wässrige Lösung zerfällt beim Abdampfen teilweise (wie MgCl_2) in Zinkoxyd und Chlorwasserstoffsäure.

Zinksulfat, Weißer Vitriol, $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, *Zincum sulfuricum, entsteht durch Auflösen von Zink in verd. Schwefelsäure und Abdampfen zur Kristallisation. Es bildet weiße, dem Magnesiumsulfat etc. isomorphe Kristalle und wie dieses mit den Alkalisulfaten Doppelsalze. Es löst sich in 0,6 Gewtn. Wasser.

Zinksulfid, $\text{ZnSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, *Zincum sulfurosum*, bildet ein weißes, kristallinisches, wenig in Wasser lösliches Pulver.

Zinkkarbonat, ZnCO_3 , findet sich als Edelgalmei, isomorph dem Kalkspath etc. (S. 204). Beim Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalikarbonaten entsteht, analog den Magnesiumsalzen, ein weißer Niederschlag von basischem Zinkkarbonat, dessen Zusammensetzung von der Temperatur und Konzentration der Lösung abhängt; z. B. $\text{ZnCO}_3 + 2\text{Zn(OH)}_2$ oder $2\text{ZnCO}_3 + 3\text{Zn(OH)}_2$.

c. Erkennung der Zinkverbindungen.

1. Sie geben, mit Kobaltosalzlösung befeuchtet, auf Kohle in der Lötrohrflamme geglüht, eine schön grüne, ungeschmolzene Masse, welche auch als Malerfarbe dient (Rinmanns Grün, Sächsisch Grün, grüner Zinnober).

2. Schwefelammonium fällt weißes Zinksulfid, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{ZnSO}_4 = \text{ZnS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Dasselbe ist unlöslich in Essigsäure, löslich in verd. Mineralsäuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

3. Das durch Alkalihydroxyde gefällte Zinkhydroxyd löst sich im Überschuße des Alkalihydroxyds wieder auf.

4. Das Funkenspektrum zeigt eine Anzahl von Linien, unter denen die roten und blauen hervorragen.

4. Kadmium oder Cadmium.

Atomgewicht 111,8 = Cd.

Kommt nur gebunden vor, in kleiner Menge in den Zinkerzen, selten als das Mineral Greenockit CdS ; man erhält es durch Destillation von Zinkstaub (S. 205) mit Kohle und nochmalige Destillation des erhaltenen Metalles. Weißes, zähes Metall von 8,6 spez. Gew., bei 315° schmelzend und bei 770° siedend (Zink erst bei 1040°). Sein Dampf hat das Vol.-Gew. 56, also das Mol.-Gew. 112; das Atomgewicht ist gleichfalls nahezu 112, demnach besteht ein Molekül Kadmium nur aus einem Atom.

a. Verbindungen des Kadmiums.

Dieselben werden wie die Zinkverbindungen erhalten. Kadmiumsulfat giebt mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, die denen des Magnesiums und Zinks entsprechen (S. 203).

b. Erkennung der Kadmiumverbindungen.

1. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Kadmiumsalzlösung, so entsteht ein schön gelber Niederschlag von Kadmiumsulfid, CdS , unlöslich in Ammoniumsulfid, wodurch es sich leicht von den gelben Sulfiden des Zinns und Arsens unterscheiden läßt.

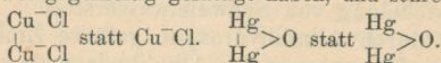
2. Mit Soda auf Kohle geglüht, geben die Kadmiumverbindungen einen braunen Beschlag von Kadmiumoxyd, CdO .

3. Das Funkenspektrum zeigt namentlich helle Linien.

*Gruppe des Silbers.***Kupfer. Silber. Quecksilber.**

Diese Metalle treten einwertig, Kupfer und Quecksilber aber außerdem auch zweiwertig auf. Sie zersetzen das Wasser selbst bei höherer Temperatur nicht und werden nicht von Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, leicht aber von Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure angegriffen unter Entwicklung von NO resp. SO₂. Aus ihren sauren Lösungen werden sie durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt. Die Halogenverbindungen der einwertigen Reihe sind in Wasser unlöslich. Die Hydroxydverbindungen des Kupfers zerfallen selbst bei Gegenwart von Wasser schon bei 100°, die des Silbers und Quecksilbers sind überhaupt nicht bekannt.

Die Anhänger der konstanten Wertigkeit der Elemente betrachten diese Elemente als konstant zweiwertig, indem sie annehmen, daß in den niederen Verbindungen zwei Atome im Moleküle zusammengetreten sind und sich von den vier Verbindungseinheiten zwei gegenseitig gesättigt haben, und schreiben z. B.



Nach neueren Untersuchungen ist dies nicht allgemein berechtigt.

1. Kupfer oder Cuprum.

Atomgewicht 63,3 = Cu.

Vorkommen. Gediogenes Kupfer findet sich in großer Menge besonders in Amerika und Sibirien, häufig kristallisiert in regulären Würfeln oder Oktaëdern. Die wichtigsten Kupfererze sind Rotkupfererz Cu₂O, Kupferglanz Cu₂S, Kupferlasur 2CuCO₃ + Cu(OH)₂, Malachit CuCO₃ + Cu(OH)₂, Kupferkies Cu₂S + Fe₂S₃, Buntkupfererz CuS + FeS und die Fahlerze (S. 118). Sehr kleine Kupfermengen finden sich in den meisten Organen der Pflanzen und Tiere.

Darstellung. 1. Aus den Oxyden und Carbonaten erhält man das Metall einfach durch Reduktion mit Kohle.

2. Aus den Sulfiden kann man Kupfer nur durch umständliches Verfahren gewinnen, da zuerst Eisen und andere Beimengungen abgeschieden werden müssen.

Nach dem deutschen Kupferhüttenprozesse geschieht dies so:
a. Man röstet die Sulfide bei Luftzutritt so lange, bis der größte Teil der fremden Schwefelmetalle durch Verbrennen des Schwefels (S. 91) in Metalloxyde übergegangen ist, wobei auch das Schwefelkupfer zum Teil oxydiert wird.

b. Das so erhaltene Röstgut wird mit Kohle und Silikaten verschmolzen, wobei zunächst das zum Sauerstoff am wenigsten verwandte Kupfer reduziert wird, während die fremden Oxyde sich größtenteils in den geschmolzenen Silikaten lösen, welche als Schlacke entfernt werden. Das freigewordene, metallische Kupfer verbindet sich mit den noch im Röstgut enthaltenen Schwefelmetallen und sammelt sich geschmolzen am Boden des Ofens als sogenannter Rohstein (gegen 32 Proz. Cu enthaltend).

c. Der Rohstein wird nochmals geröstet und wieder mit Kohle und Silikaten verschmolzen. Ein Teil der fremden Metalloxyde wird hierbei gleichfalls zu Metall reduziert und dann nicht mehr verschlackt, sondern vereinigt sich mit dem Kupfermetall zu einer brüchigen, schmutzig roten Legierung, dem sog. Schwarzkupfer (gegen 95 Proz. Cu enthaltend).

d. Das Schwarzkupfer wird auf einem Gebläseherd geschmolzen, wobei sich die fremden Metalle leichter oxydieren, als das Kupfer und sich an der Oberfläche desselben abscheiden.

Oder das in Platten gegossene Schwarzkupfer wird als Anode in eine Cuprisulfatlösung gehängt; durch den galvan. Strom wird das Kupfer gelöst und setzt sich an der aus reinen Kupferplatten bestehenden Kathode ab, während sich die Beimengungen schlammig absetzen (elektrolytische Kupferreinigung).

3. In neuerer Zeit verarbeitet man viele Kupfererze auf nassem Wege, indem man die Kupfererze in Lösung bringt (siehe Cuprisulfat) und dann metallisches Kupfer durch Eisen ausfällt, z. B. $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$.

4. Chemisch reines Kupfer erhält man durch Reduktion erhitzten Kupferoxyds mit Wasserstoff oder Zersetzen einer Kupfersalzlösung durch den galvanischen Strom.

Eigenschaften. Rotes, sehr dehnbares und zähes Metall vom spez. Gew. 8,9, an trockener Luft beständig, an feuchter Luft sich mit grünem, basischen Cuprikarbonat (edler Grünspan) bedeckend; beim Glühen an der Luft überzieht es sich mit einer schwarzen Schicht von Cuprioxyd (Kupferhammerschlag); bei 1080° schmilzt es, im Knallgasgebläse verdampft es; es ist unlöslich in Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, löst sich aber, damit befeuchtet der Luft ausgesetzt, unter Absorption von Sauerstoff allmählich auf. Es löst sich in heißer konz. Schwefelsäure zu Cuprisulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und selbst in verd. Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxyd (S. 122). Aus den wässrigen Lösungen der Kupfersalze wird metallisches Kupfer durch Eisen, Zink und Phosphor abgeschieden.

a. Legierungen des Kupfers.

Kupfer läßt sich nicht gießen, da es beim Erkalten sich unregelmäßig zusammenzieht und die Formen nicht ausfüllt; durch Zusammenschmelzen mit Zink oder Zinn erhält man aber gießbare Legierungen.

Legierungen von Kupfer und Zink. Messing ist eine goldgelbe Legierung von 2 Tln. Kupfer und 1 Tl. Zink; bei größerem Kupfergehalt ist es mehr rot, bei größerem Zinkgehalt mehr weiß; solche Legierungen sind Tombak oder Rotmetall, das mit Gold plattiert als Talmi in den Handel kommt, Muntzmetall zu Schiffsbeschlägen, unechtes Blattgold, sog. Goldschaum, dessen Abfälle zu Bronzefarben (Staubbronze) verarbeitet werden, etc.

Legierungen von Kupfer und Zinn heißen Bronzen. Man unterscheidet nach der Zusammensetzung Kanonenmetall, Glockenmetall, Spiegelmetall, antike Bronze. Moderne Bronze besteht aus Kupfer, Zinn und Zink. Reichskupfermünzen enthalten 95 Proz. Kupfer, 4 Proz. Zinn, 1 Proz. Zink. Phosphorbronze enthält 0,5—0,8 Proz. P und ist sehr hart und beständig, Siliciumbronze enthält Si statt P, ist sehr fest, leitet Elektrizität sehr gut und dient zu Telephondrähten.

Legierung von Kupfer, Zink und Nickel ist das Neusilber (Argentan, Weißkupfer). Es findet ausgedehnte Verwendung zu Tischgeräten und heißt galvanisch versilbert Chinasilber, Alfenide, Christoffe etc. (Britanniametall S. 145). Die Reichsnickelmünzen bestehen aus 75 Proz. Kupfer und 25 Proz. Nickel.

Legierung von Kupfer mit Aluminium S. 225.

b. Verbindungen des Kupfers.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von meist giftigen Verbindungen. Zweiwertig bildet es die Cupri- oder Kupferoxydverbindungen, einwertig die Cupro- oder Kupferoxydulverbindungen (s. S. 208).

a. Cuproverbindungen.

Cuproxyd, Kupferoxydul, Cu_2O , findet sich als Rotkupfererz; man erhält es durch Reduktion einer Cuprisulfatlösung mit Traubenzucker, bei Gegenwart von Alkalilauge, als rotes, kristallinisches Pulver, an der Luft unveränderlich, in Wasser unlöslich. Siehe ferner Cuprosalze.

Cuprohydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})$, ist ein gelbes Pulver, das sich an der Luft zu Cuprihydroxyd oxydiert. Es wird aus der salzsauren Lösung von Cuprochlorid durch Alkalihydroxyde gefällt.

Cuprosulfid, Kupfersulfür, Cu_2S , findet sich als Kupferglanz, Kupferkies etc. und bildet sich beim Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf, sowie beim Glühen von Cuprisulfid unter Luftabschluss: $2\text{CuS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$.

Cuprosalze sind nur sauerstofffreie bekamt, da sich Cu_2O in sauerstoffhaltigen Säuren zu Cuprisalzen unter Abscheidung metallischen Kupfers löst: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$. Die bekanntesten Salze sind farblos, färben sich aber an der Luft infolge von Sauerstoffaufnahme rasch grün oder blau.

Cuprochlorid, Kupferchlorür, CuCl , ist unlöslich in Wasser, löslich in verd. Salzsäure. (siehe Cu₂Cl₂)

β. Cupriverbindungen.

Cuprioxyd, Kupferoxyd, CuO , durch Glühen von Cuprinitrat oder Cuprikarbonat erhalten, ist ein schwarzes amorphes Pulver, das sich beim Erhitzen für sich nicht verändert, aber beim Erhitzen mit Kohle, Wasserstoff oder organischen Substanzen an diese seinen Sauerstoff abgibt, worauf seine Anwendung zur Analyse organischer Körper (Abt. 3) beruht.

Cuprihydroxyd, Kupferoxydhydrat, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, entsteht beim Versetzen einer Cuprisalzlösung mit Alkalilauge als blauer Niederschlag, der beim Erhitzen, selbst unter Wasser, sich schwärzt, indem er in Cuprioxyd und Wasser zerfällt (S. 208). Die Anwesenheit vieler organischer Stoffe hindert die Fällung der Cuprisalze durch Alkalien; eine klare Mischung von Cuprisulfat mit weinsauren Salzen und Alkalilauge dient als alkalische Kupferlösung oder FEHLINGSche Lösung zum Nachweise von Zucker (siehe diesen).

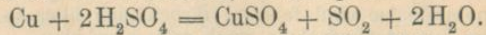
Cuprioxyd und Cuprihydroxyd lösen sich in Ammoniak mit tiefblauer Farbe; diese Lösung ist das einzige Lösungsmittel für Zellstoff (SCHWEIZERS Reagens).

Cuprisulfid, Kupfersulfid, CuS , wird durch Schwefelwasserstoff aus den Lösungen der Cuprisalze als amorphes, braunschwarzes, in verd. Säuren unlösliches Pulver erhalten, welches sich feucht leicht an der Luft zu Cuprisulfat oxydiert. Glüht man es bei Luftabschluss, so zerfällt es in Cuprosulfid und Schwefel.

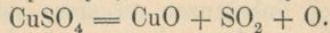
Cuprisulfat, Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Darstellung. Im großen durch sorgfältiges Rösten der

natürlichen Kupfersulfide, welche hierbei in Cuprisulfat, beigemengte Eisensulfide aber größtenteils in Eisenoxyd überführt werden; durch Auslaugen mit Wasser erhält man ein ziemlich eisenfreies Cuprisulfat (*Cuprum sulfuricum crudum), welches durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt wird (*Cuprum sulfuricum purum). Rein wird es auch erhalten durch Auflösen von Kupfer in konz. heißer Schwefelsäure, Abdampfen etc.:



Eigenschaften. Große, blaue, trikline Kristalle, löslich in $2\frac{1}{2}$ Tln. Wasser; bei 100° geben sie 4 Mol. ihres Kristallwassers ab, bei 200° werden sie wasserfrei und gehen in ein weißes Pulver über, welches aber schon durch geringe Mengen Wasser sich wieder blau färbt (Nachweis des Wassers in Alkohol); bei starkem Erhitzen zerfällt es in Cuprioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff:



Mit Alkalisulfaten liefert Cuprisulfat Doppelsalze, den Magnesiumsalzen analog zusammengesetzt und isomorph, z. B.: $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. (S. 204.)

Kupferalaun, *Cuprum aluminatum, Lapis divinus, ist eine grünblaue Schmelze gleicher Teile Kaliumalaun, Cuprisulfat, Kaliumnitrat und Kampfer.

Kupfer-Ammoniakverbindungen. 1. Wasserfreies Cuprisulfat absorbiert trockenes Ammoniak und bildet ein schön blaues Pulver von der Zusammensetzung $\text{CuSO}_4 + 5\text{NH}_3$.

2. Setzt man zu Cuprisulfatlösung Ammoniak, so entsteht ein blauer Niederschlag von basischem Cuprisulfat, der sich in überschüssigem Ammoniak zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit löst, aus welcher sich auf Zusatz von Alkohol lasurblaue Prismen, $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, abscheiden, das Cuprum sulfuricum ammoniatum der Apotheken.

3. Beim Erhitzen auf 150° verliert dieses Salz Wasser und Ammoniak, und es entsteht ein grünes Pulver von der Formel $\text{Cu} \langle \text{NH}_3 \rangle \text{SO}_4$. Dasselbe kann als Ammoniumsulfat betrachtet werden, in welchem 2 H-Atome durch ein zweiwertiges Cu-Atom ersetzt sind, und heißt deshalb Cupriammoniumsulfat.

Alle Cuprisalze bilden ähnliche Verbindungen mit Ammoniak. Cupriammoniumchlorid, $\text{Cu} \langle \text{NH}_3 \text{Cl} \rangle$ wird wie das Sulfat erhalten.

Cupriarsenit, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, durch Fällen eines Cuprisalzes mit Kaliumarsenit als schön grüner Niederschlag erhalten, diente unter dem Namen **Scheelsches Grün** als Farbe.

$3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$

$2\text{O} \langle \text{O} \rangle \text{Cu}$
 $-\text{O} \langle \text{O} \rangle \text{Cu}$
 $-\text{O} \langle \text{O} \rangle \text{Cu}$
 $-\text{O} \langle \text{O} \rangle \text{Cu}$
 $-\text{O} \langle \text{O} \rangle \text{Cu}$

Cuprikarbonat, CuCO_3 , ist nicht bekannt; versetzt man eine Cuprisalzlösung mit Natriumkarbonat, so fällt grünes basisches Cuprikarbonat aus, von der Zusammensetzung $\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$; dieselbe Verbindung kommt als das schön grüne Mineral Malachit vor; Kupferrost, Patina oder edler Grünspan, bei Einwirkung von Luft und Wasser auf Kupfer oder Bronze entstehend, hat ebenfalls diese Zusammensetzung. $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$ findet sich als das schön blaue Mineral Kupferlasur.

c. Erkennung der Kupferverbindungen.

1. Sie färben die nichtleuchtende Flamme grün oder blau; das Spektrum dieser Flamme enthält viele Linien, charakteristisch sind die blauen und grünen.

2. Aus den Lösungen fällt Schwefelwasserstoff braunschwarzes Cuprisulfid, unlöslich in verd. Säuren.

3. Aus den Lösungen fällt Ammoniak grünblaue basische Salze, im Überschusse des Ammoniaks mit tiefblauer Farbe löslich; alle Kupferverbindungen, mit Ausnahme des Sulfids, sind in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löslich, bei Cuproverbindungen tritt die Färbung erst beim Stehen an der Luft auf.

4. Zink oder Eisen scheiden metallisches Kupfer ab, das sich auf ihnen als roter Überzug niederschlägt.

5. Cuproverbindungen sind außerdem durch das unlösliche Cuprochlorid charakterisiert.

2. Silber oder Argentum.

Atomgewicht 107,7 = Ag.

Vorkommen. Gediegen oft in großen Stücken; gebunden besonders im Silberglanz (Ag_2S), Silberkupferglanz ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{S}$) und Sprödglasserz ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_3\text{SbS}_3$), im Rotguldigerz (Ag_3SbS_3) und in den Fahlerzen (S. 148). Auch der meiste Bleiglanz und die Schwefelkupfererze enthalten kleine Mengen Silber.

Darstellung. Silberglanz und ähnliche Erze, die keine anderen Metalle enthalten, brauchen nur geröstet und eingeschmolzen zu werden; alle anderen silberhaltigen Erze erfordern komplizierte Abscheidungsverfahren.

1. Das Amalgamationsverfahren. Dasselbe wird nur noch in Amerika bei Mangel an Brennmaterialien angewendet.

a. Die Erze werden mit Kochsalz, Cuprisulfat und Wasser verrieben und geröstet, wobei alles Silber Silberchlorid giebt.

b. Die Masse wird in Fässern mit Wasser, Eisenfeilspänen und Quecksilber herumgedreht; durch das metallische Eisen wird dabei Silberchlorid in metallisches Silber übergeführt: $2\text{AgCl} + \text{Fe} = 2\text{Ag} + \text{FeCl}_2$; das Quecksilber löst das abgeschiedene Silber auf (Silberamalgam), sammelt sich im unteren Teile der Fässer und wird hier abgelassen; aus dieser Flüssigkeit wird das Quecksilber abdestilliert, und als Rückstand erhält man das Silber.

2. Das Extraktionsverfahren dient für silberhaltige Kupfererze. Das Erz, event. der silberhaltige Kupferstein (S. 209), wird an der Luft geröstet, wobei sich zuerst Ferrisulfat, dann Cuprisulfat und zuletzt bei höherer Temperatur, bei welcher sich schon alles Ferrisulfat und der größte Teil des Cuprisulfats zu Oxyden zersetzt, Silbersulfat bildet. Das erhaltene Röstgut wird mit heißem Wasser ausgezogen, welches das Silbersulfat und noch vorhandenes Cuprisulfat löst, und aus dieser Lösung das Silber durch Kupfermetall niedergeschlagen, wobei als Nebenprodukt Cuprisulfat erhalten wird: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} = 2\text{Ag} + \text{CuSO}_4$.

3. Die Bleiarbeit wird hauptsächlich zur Gewinnung des stets im Bleiglanz enthaltenen Silbers verwendet, indem zuerst aus dem Erze silberhaltiges Blei dargestellt wird. Andere silberarme Erze schmilzt man mit Blei oder Bleiglanz zusammen und stellt so zuerst ebenfalls silberhaltiges Blei dar. Ist das erhaltene Blei silberreich ($\frac{1}{2}$ Proz. Ag), so wird es direkt der Treibarbeit (Kupellation) unterworfen. Diese beruht darauf, daß sich geschmolzenes Blei bei Luftzutritt oxydiert, geschmolzenes Silber aber nicht; man schmilzt das Blei auf einem vertieften Herde und leitet vermittelt eines Gebläses Luft darauf. Das Blei wird in Bleioxyd (Bleiglätte) verwandelt, welches schmilzt und seitlich abläuft; zuletzt ist das unoxydiert gebliebene Silber nur noch mit einer dünnen Schicht von Bleioxyd überzogen, welche zerreißt, so daß die glänzende Oberfläche des Silbers sichtbar wird (Silberblick). Die Bleiglätte kommt in den Handel oder wird mit Kohle zu Blei reduziert. Ist der Silbergehalt des Bleis zu gering, so wird er zuerst durch Pattinsonieren oder Parkesieren vermehrt. Pattinsonieren beruht darauf, daß eine geschmolzene Legierung von Silber und Blei langsamer erstarrt, als reines Blei; läßt man daher dieselbe langsam erkalten, so scheidet sich zuerst reines Blei kristallinisch ab, welches man ausschöpft; dies wird so oft wiederholt, bis die rückständige Legierung $\frac{1}{2}$ —1 Proz. Silber enthält. Parkesieren beruht darauf, daß auf Zusatz von Zink zu geschmolzenem silberarmem Blei eine schwerschmelzbare Bleizinksilberlegierung sich beim Erkalten der Masse als sog. Zinkschaum an der Oberfläche abscheidet; durch Destillation wird aus diesem das Zink entfernt.

Das so gewonnene Silber (Werk Silber) enthält stets

noch mehrere Procente fremder Metalle. Um diese zu trennen, schmilzt man es mit etwas Blei zusammen und treibt es nochmals ab (Feinbrennen).

Eigenschaften. Weisses, glänzendes, ziemlich weiches Metall vom spez. Gew. 10,5; es oxydiert sich selbst im geschmolzenen Zustande nicht, absorbiert aber geschmolzen sein 22faches Volumen Sauerstoff und giebt denselben beim Erkalten wieder ab, wobei das noch flüssige Silber umhergeschleudert wird (Spratzen des Silbers); Ozon verwandelt es oberflächlich in Silbersuperoxyd (S. 216). Es schmilzt bei 954° und destilliert in der Knallgasflamme als hellblauer Dampf; konz. Salzsäure und verd. Schwefelsäure greifen es nicht an, konz. heisse Schwefelsäure löst es zu Silbersulfat: $2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; schon kalte verd. Salpetersäure löst es zu Silbernitrat: $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$; mit den Halogenen verbindet es sich direkt; mit Schwefel verbindet es sich sehr leicht, weshalb silberne Gegenstände in schwefelwasserstoffhaltiger Luft anlaufen. Silber ist sehr dehnbar und der beste Leiter für Wärme und Elektrizität. Zu dünnen Schichten ausgeschlagen dient es als Blattsilber (*Argentum foliatum) zum Versilbern. Man kennt auch noch einige allotropische Modifikationen des Silbers, z. B. eine blaugrüne und goldgelbe, welche jedoch sehr leicht in die weisse übergehen.

a. Legierungen des Silbers.

Silber ist zu weich, um als solches zu Münzen etc. verarbeitet zu werden; ein kleiner Zusatz von Kupfer erhöht die Härte, ohne die schöne weisse Farbe zu ändern. Den Gehalt der Legierungen an reinem Silber drückte man bisher aus, indem man die Lote angab, die in einer Mark (= $\frac{1}{2}$ Pfund = 16 Lot) enthalten sind. Die gewöhnlichen Silbergeräte sind zwölflötig, enthalten also in der Mark (d. h. in 16 Lot) 4 Lot Kupfer und 12 Lot Silber. Jetzt bezeichnet man allgemein reines Silber mit $\frac{1000}{1000}$ und deutet den Gehalt der Legierungen durch Tausendstel an. Deutsche, französische und große österreichische Silbermünzen haben einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$, englische dagegen von $\frac{925}{1000}$.

b. Verbindungen des Silbers.

Silber tritt nur einwertig auf, weshalb eine Bezeichnung als Argento- und Argentisalze wegfällt. Seine Verbindungen haben dieselbe Zusammensetzung, wie die Cuproverbindungen.

$2AgNO_3 + 2NaOH$
 $= Ag_2O + H_2O +$
 $+ 2NaNO_3$

Silberoxyd, Ag_2O , entsteht durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit Natron- oder Kalilauge als ein schwarzbrauner, amorpher Niederschlag, der feucht eine starke Base ist und sich wie $AgOH$ verhält. Beim Erhitzen zerfällt es in Silber und Sauerstoff.

Silberhydroxyd, $Ag(OH)$, ist nicht bekannt; nach der allgemeinen Darstellung der Hydroxyde mit Kalilauge entsteht Ag_2O .

Silbersuperoxyd, Ag_2O_2 , bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf Ag_2O und ist ein schwarzes, kristallinisches Pulver.

Silbersulfid, Schwefelsilber, Ag_2S , findet sich in Oktaedern als Silberglanz und entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Silbersalzlösung als amorpher, schwarzer, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag.

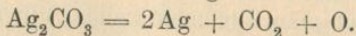
Silberchlorid, Chlorsilber, $AgCl$, findet sich als Hornsilber in Oktaedern und wird durch Fällen einer Silbersalzlösung mit Salzsäure oder einem gelösten Chloride als amorpher, weißer, käsiger Niederschlag erhalten:



Dem Lichte ausgesetzt schwärzt es sich bald, indem es sich wahrscheinlich zu schwarzem Silberchlorid, Ag_2Cl , und Chlor zersetzt (Anwendung in der Photographie).

Silberchlorid ist in Säuren unlöslich, leicht löslich in Ammoniak, Cyankalium, Natriumthiosulfat; man benützt die Löslichkeit in beiden letzteren in der Photographie, um vom Lichte nicht verändertes Chlorsilber zu entfernen (Fixieren der Bilder). Durch naszierenden Wasserstoff (Versetzen mit Zink und Salzsäure) oder durch Schmelzen mit Alkalikarbonaten wird es leicht zu Metall reduziert: $2AgCl + Na_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaCl$.

Das zuerst gebildete Silbercarbonat zerfällt hierbei in der Hitze unter Abscheidung von metallischem Silber:



Man benützt diesen Vorgang zur Darstellung reinen Silbers, indem man das unreine Silber (Münzen etc.) in Salpetersäure löst, aus der Lösung mit Salzsäure Chlorsilber ausfällt, und dieses, wie erwähnt, reduziert.

Silberbromid, Bromsilber, AgBr , erhält man durch Versetzen von Silbersalzlösungen mit Bromkalium als gelblichweißen Niederschlag von den Eigenschaften des Chlorsilbers, jedoch schwer löslich in Ammoniak.

Silberjodid, Jodsilber, AgJ , erhält man durch Versetzen von Silbersalzlösungen mit Jodkalium als einen gelblichen Niederschlag von den Eigenschaften des Chlorsilbers, jedoch unlöslich in Ammoniak.

Berthollets Knallsilber, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$, erhält man als schwarzes Pulver, wenn man frisch gefälltes Silberoxyd mit konzentrierter Ammoniaklösung übergießt. Explodiert selbst im feuchten Zustande, im trockenen schon bei Berührung mit einer Federfahne.

Silbernitrat, salpetersaures Silber, AgNO_3 , wird durch Lösen von Silber in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung in farblosen, rhombischen Kristallen erhalten (**Argentum nitricum cristallisatum*). Es ist in 1 Gewtl. Wasser oder 4 Gewtl. Alkohol löslich, wirkt stark ätzend und schwärzt sich in Berührung mit organischen Substanzen (Haut, Leinwand). Bei 200° schmilzt es, bei weiterem Erhitzen zerfällt es zu Silbernitrit, AgNO_2 , und Sauerstoff und ersteres schließlic zu Silber, Stickstoff und Sauerstoff. In Stängelchen gegossen heißt es Höllenstein, *Lapis infernalis*, **Argentum nitricum fusum*. Durch Zusammenschmelzen mit 2 Thn. Kaliumnitrat erhält man das weniger zerbrechliche **Argentum nitricum cum Kalio nitrico*, *Argentum nitricum mitigatum*.

c. Erkennung der Silberverbindungen.

1. Vor dem Lötrohr auf Kohle mit Soda geschmolzen, liefern sie ein Silberkorn.
2. Alle Silberverbindungen mit Ausnahme des Jodids und Sulfids sind in Ammoniak leicht löslich.
3. Aus den Lösungen fällen Salzsäure oder Chloride weißes, käsiges Silberchlorid, löslich in Ammoniak, unlöslich in Säuren, am Lichte sich schwärzend.
4. Metallisches Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber fällen aus Silbersalzlösungen metallisches Silber.

3. Quecksilber.

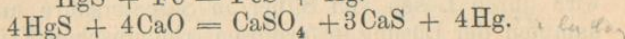
(Hydrargyrum oder Mercurius.)

Atomgewicht 199,8 = Hg.

Vorkommen. Gediegen in geringer Menge; in größerer Menge als Zinnober (HgS) in Almaden, Idria etc.; auch in manchen Fahlerzen (S. 148) ist es enthalten.

Darstellung. 1. Durch Rösten des Zinnobers, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt und das Quecksilber sich verflüchtigt: $\text{HgS} + 2\text{O} = \text{Hg} + \text{SO}_2$.

2. Durch Erhitzen des Zinnobers mit Eisen oder Kalk:



Die Dämpfe des Quecksilbers leitet man durch Thonröhren oder Kammern, in denen sie sich verdichten.

Eigenschaften. Quecksilber, *Hydrargyrum, Mercurius vivus, das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall, ist silberweiß, vom spez. Gew. 13,5, erstarrt bei -39° , siedet bei 360° , verflüchtigt sich aber schon etwas bei gewöhnlicher Temperatur. Das Vol-Gew. seines Dampfes ist 100, folglich das Mol.-Gew. 200; es besteht demnach das Molekül des Quecksilbers, wie das des Kadmiums und Zinks, aus einem Atom. An der Luft ist es unveränderlich, erhitzt man es aber bis nahe zu seinem Siedepunkt, so geht es in rotes, kristallinisches Merkurioxyd über. Es ist unlöslich in Salzsäure und verd. Schwefelsäure; heiße konz. Schwefelsäure löst es zu Merkurisulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd: $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$, Salpetersäure löst es leicht auf zu Merkuro- oder Merkurinitrat unter Entwicklung von Stickoxyd (S. 122). Durch Zusammenschütteln mit Luft, Wasser etc. oder Zusammenreiben mit Zucker, Fett etc. kann man Quecksilber fein verteilt als graues Pulver erhalten, indem es durch die zwischen den Kügelchen lagernden Schichten von Luft, Wasser, Fett etc. am Zusammenlaufen gehindert wird; die Verreibung mit 2 Th. Fett heißt *Unguentum Hydrargyri cinereum oder Unguentum Neapolitanum.

a. Legierungen des Quecksilbers.

Dieselben heißen Amalgame und werden teilweise durch direkte Vereinigung der Metalle erhalten (Kalium und Natrium verbinden sich unter Feuererscheinung); ferner erhält man sie, wenn man Quecksilber zu einer Metallsalzlösung setzt oder Metall in Quecksilbernitratlösung legt. Die an Quecksilber reichen Amalgame sind flüssig, die, welche weniger enthalten, fest und häufig kristallisiert; manche halten, selbst auf 450° erhitzt, noch Quecksilber zurück. Zinnamalgame dient zum Belegen der Spiegel; Zinn-Zink-Amalgame dient für die Reibkissen der Elektrisiermaschinen; Kadmium- oder Kupferamalgame wird allmählich sehr hart und dient zum Plombieren der Zähne; Ammoniumamalgame, S. 189; Magnesiumamalgame dient als neutrales Reduktionsmittel, da es mit Wasser stürmisch Wasserstoff entwickelt.

b. Verbindungen des Quecksilbers.

Dieselben sind meistens giftig und haben analoge Zusammensetzung und Bezeichnung wie die des Kupfers. Struktur S. 208.

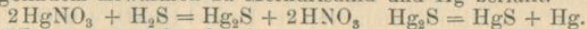
a. Merkuroverbindungen.

Merkurooxyd, Quecksilberoxydul, Hg_2O , erhält man als braunschwarzes Pulver, wenn man eine Merkurosalzlösung mit Natron- oder Kalilauge versetzt. Zerfällt im Lichte in $HgO + Hg$.

Aqua phagedaenica nigra wird dargestellt durch Vermischen von Merkurochlorid mit Kalkwasser und besteht demnach aus in Kalkwasser durch Schütteln fein verteiltem Merkurooxyd.

Merkurohydroxyd, $Hg(OH)$, ist unbekannt, da es aus Merkurosalzen abgeschieden sofort in Wasser und Merkurooxyd zerfällt, z. B. $2HgCl + 2KOH = 2Hg(OH) + 2KCl$. $2Hg(OH) = Hg_2O + H_2O$.

Merkurosulfid, Hg_2S , wird durch Kaliumhydrosulfid aus verd. Merkurosalzlösungen als schwarzes Pulver gefällt, welches schon bei gelindem Erwärmen zu Merkurisulfid und Hg zerfällt.



Merkurochlorid, Quecksilberchlorür, Kalomel, $HgCl$. *Darstellung.* Wird Merkuronitratlösung mit Salzsäure oder der Lösung eines Chlorids versetzt, so erhält man Merkurochlorid als rein weißen, aus kleinsten Kriställchen bestehenden Niederschlag (Hydrargyrum chloratum mite praecipitatione seu via humida paratum), z. B. $HgNO_3 + HCl = HgCl + HNO_3$.
*Hydrargyrum chloratum, Hydr. chloratum mite sublimatione paratum, Mercurius dulcis, erhält

man durch Sublimation von Merkurichlorid mit Quecksilber: $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = 2\text{HgCl}$, als eine strahlig kristallinische, gelblichweiße Masse, welche zerrieben ein gelbliches Pulver, geritzt einen gelben Strich giebt.

Läßt man bei der Sublimation die Merkuorchloriddämpfe schnell abkühlen, indem man sie in einen kalten Raum leitet oder durch einen Strom Wasserdampf verdichtet, so erhält man sehr fein verteiltes Merkuorchlorid als rein weißes, mikrokristallinisches Pulver, das *Hydrargyrum chloratum vapore paratum.

Eigenschaften. Merkuorchlorid ist unlöslich in Wasser, Weingeist und verd. Säuren, löslich in konz. Säuren zu Merkurisalz; beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen unter Zerfall in $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$, welche sich bei niedrigerer Temperatur wieder zu HgCl verbinden.

Von Kalilauge wird es in braunschwarzes Merkueroxyd verwandelt, mit Ammoniak übergossen wird es schön schwarz (daher sein Name *καλομελας*), indem

Merkuorammoniumchlorid, $\text{NH}_2(\text{Hg}_2)\text{Cl}$, entsteht: $2\text{HgCl} + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2(\text{Hg}_2)\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Merkurojodid, Quecksilberjodür, Hg_2J_2 , *Hydrargyrum jodatum, Hydr. jod. flavum. *Darstellung.* Durch Versetzen von Merkuronitratlösung mit Jodkalium; gewöhnlich durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod im atomistischen Verhältnisse.

Eigenschaften. Amorphes, grüngelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Kaliumjodid lösliches Pulver. Am Lichte zerfällt es allmählich, beim Erhitzen rasch, in Merkurijodid und Quecksilber: $2\text{HgJ} = \text{HgJ}_2 + \text{Hg}$.

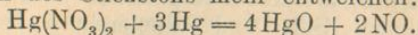
Merkuoronitrat, HgNO_3 , Hydrargyrum nitricum oxydulatum, entsteht durch Einwirkung kalter oder nur schwach erwärmter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber. Es bildet farblose, monokline Kristalle von der Formel $\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, löslich in wenig warmem Wasser, auf Zusatz von mehr Wasser zerfällt es in gelöst bleibendes saures Salz und sich abscheidendes, hellgelbes, basisches Salz, $\text{Hg}_2\text{OH}\cdot\text{NO}_3$. Wird die wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von

Merkuorammoniumnitrat $\text{NH}_2(\text{Hg}_2)\text{NO}_3$, gemengt mit Merkueroxyd. Dieses Präparat heißt in der Pharmazie Hydrargyrum oxydulatum nigrum oder Mercurius solubilis Hahnemanni.

β. Merkuriverbindungen.

Merkurioxyd, Quecksilberoxyd, HgO . *Darstellung.* Indem man Quecksilber längere Zeit bis fast zum Sieden

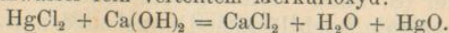
erhitzt; im großen durch Erhitzen eines Gemisches von Merkurinitrat und Quecksilber, bis keine roten Dämpfe von Oxyden des Stickstoffs mehr entweichen:



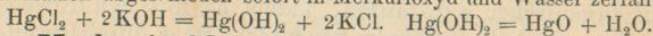
So dargestellt bildet es ein rotes, kristallinisches Pulver (*Hydrargyrum oxydatum rubrum, Hydr. praecipitatum rubrum, Roter Präcipitat), welches sich nicht mit Oxalsäure verbindet. Setzt man eine Merkurichloridlösung zu Kali- oder Natronlauge (siehe unten), so erhält man Merkurioxyd als feines, orangegelbes, amorphes Pulver (Hydrargyrum oxydatum flavum, *Hydr. oxydatum via humida paratum), welches mit Oxalsäurelösung geschüttelt, sich weiß färbt durch Bildung von Merkurioxyalat.

Eigenschaften. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Säuren; beim vorsichtigen Erhitzen wird es zinnoberrot und dann schwarz und nimmt beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Bei Rotglut zerfällt es in seine Elemente. Mit Ammoniak verbindet es sich zu weißem $2\text{HgO} \cdot \text{NH}_3$, das beim Erhitzen explodiert.

Aqua phagedaenica rubra wird dargestellt durch Vermischen von Merkurichlorid mit Kalkwasser und besteht demnach aus in Kalkwasser fein verteiltem Merkurioxyd:



Merkurihydroxyd, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, ist nicht bekannt, da es aus Merkurisalzen abgeschieden sofort in Merkurioxyd und Wasser zerfällt:



Merkurisulfid, HgS . *Vorkommen.* Als Zinnober in hexagonalen Kristallen oder körnigen Massen, rot gefärbt, metallglänzend, durchsichtig oder undurchsichtig.

Darstellung. 1. Amorphes, schwarzes Merkurisulfid, Hydrargyrum sulfuratum nigrum, Aethiops mineralis, erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Merkurisalzlösung: $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{HCl}$, oder durch anhaltendes Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel als schwarzes Pulver.

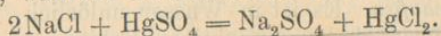
2. Rotes oder kristallisiertes Merkurisulfid, Hydrargyrum sulfuratum rubrum, entsteht beim längeren Erhitzen von schwarzem HgS mit Schwefelkalium und Wasser. Sublimiert man schwarzes HgS bei Luftabschluss, so erhält man dunkelrote, kristallinische,

Handwritten notes:
 $\text{HgCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{HgO} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

dem natürlichen Zinnober ähnliche Massen, die zerrieben ein scharlachrotes Pulver geben.

Eigenschaften. Beide Modifikationen sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Salz- und Salpetersäure, leicht löslich in Königswasser zu Merkurichlorid, beim Erhitzen an der Luft zerfallen sie in Schwefeldioxyd und Quecksilber.

Merkurichlorid, Quecksilberchlorid, Sublimat, HgCl_2 , *Hydrargyrum bichloratum, Hydr. bichlor. corrosivum. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Quecksilber in Chlorgas oder Auflösen in Königswasser (S. 127) und Abdampfen zur Kristallisation. Im Großen stellt man es durch Erhitzen eines Gemisches von Natriumchlorid und Merkurisulfat dar, wobei Merkurichlorid sublimiert, während Natriumsulfat zurückbleibt:

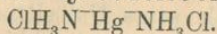


Eigenschaften. Sublimiert bildet es weiße, kristallinische Massen, welche zerrieben ein weißes Pulver geben (siehe Merkurochlorid); es löst sich in 16 Tln. Wasser, in 3 Tln. Weingeist, 4 Tln. Äther und kristallisiert aus diesen Lösungen in rhombischen Prismen. Reduzierende Körper, wie Schwefeldioxyd, Zinnchlorür etc. führen es in Merkurochlorid über (S. 235). Mit Chlormetallen bildet es beständige, neutrale, leichtlösliche Doppelsalze, z. B. $\text{HgCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Es ist sehr giftig und verhindert die Fäulnis organischer Substanzen, indem es mit den Eiweißstoffen unlösliche Verbindungen bildet. Da es durch Eiweißlösungen gefällt wird, so dienen solche als Gegengift.

*Pastilli Hydrargyri bichlorati enthalten gleiche Teile Merkurichlorid und Kochsalz in cylindrische Stückchen gepreßt und sind rot gefärbt.

Merkuriammoniumchlorid, NH_2HgCl , *Hydrargyrum praecipitatum album, Hydr. amidato-bichloratum, Hydr. bichlor. ammoniatum, entsteht durch Fällen von Merkurichloridlösung mit überschüssiger Ammoniaklösung: $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_2\text{HgCl}$ (d. i. NH_4Cl , in welchem 2 H-Atome durch ein zweiwertiges Hg-Atom ersetzt sind). Es bildet weiße Massen oder ein amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Weingeist, leichtlöslich in Säuren; beim Erhitzen verflüchtigt es sich unter Zersetzung, jedoch ohne zu schmelzen, daher

heißt es auch weißer unschmelzbarer Quecksilberpräcipitat, zum Unterschiede von dem früher gebräuchlichen schmelzbaren Quecksilberpräcipitat,



Merkurijodid, Quecksilberjodid, HgJ_2 , *Hydrargyrum bijodat, Hydr. bijodat. rubrum. *Darstellung.* Analog dem Merkurojodid durch Verreiben der entsprechenden Mengen Quecksilber und Jod, gewöhnlich durch Vermischen von Merkurichlorid- mit Kaliumjodidlösung: $\text{HgCl}_2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KCl}$.

Eigenschaften. Anfangs gelber, rasch prächtig rot werdender Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Kaliumjodid und Merkurichlorid. Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert es in roten Quadratoktaedern.

Wird rotes Merkurijodid erhitzt, so schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit und sublimiert schliesslich in gelben rhombischen Nadeln, die aber bei geringster Erschütterung oder Berührung wieder die rote quadratische Modifikation bilden.

NESSLERS Reagens heisst eine mit Kalilauge versetzte Lösung des Merkurijodids in Kaliumjodid, welche zur Auffindung der geringsten Mengen von Ammoniak und dessen Salzen dient, indem es mit diesen eine in überschüssigen Ammoniaksalzen leicht lösliche, braune Fällung oder Färbung von $\text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \right\rangle \text{NH}_2\text{J}$, giebt.

Merkurisulfat, HgSO_4 , bildet farblose Kristalle, welche durch kochendes Wasser in das basische Salz $\text{HgSO}_4 + 2\text{HgO}$, früher als Turpethum minerale officinell, übergehen. Mit den Alkalisulfaten bildet es den Doppelsalzen der Magnesiumgruppe isomorphe Doppelsalze, z. B. $\text{HgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (S. 204).

Merkurinitrat, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, Hydrargyrum nitricum oxydatum, entsteht beim Lösen von Quecksilber in heißer überschüssiger Salpetersäure: $3\text{Hg} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$. Die Lösung wird durch Abdampfen und zuletzt über Schwefelsäure konzentriert, worauf sich große farblose Kristalle $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ abscheiden, welche mit viel Wasser gelbes basisches Salz, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$, geben. Es dient zur Bestimmung des Harnstoffes nach LIEBIG, sowie als Reagens auf Eiweißkörper (MILLONS Reagens).

c. Erkennung der Quecksilberverbindungen.

1. Werden sie mit Natriumkarbonat in einer Glasröhre erhitzt, so setzt sich im kälteren Teile der Röhre ein graues Sublimat von metallischem Quecksilber ab.

2. Auf Kupfermetall schlägt sich aus ihren Lösungen

metallisches Quecksilber als grauer Überzug nieder, der beim Reiben glänzend wird und beim Erhitzen verschwindet.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen schwarzes Merkurisulfid, durch seine Unlöslichkeit in heisser Salpetersäure von allen anderen Sulfiden unterschieden.

4. Merkurverbindungen werden durch Kalilauge schwarz, durch Jodkalium gelbgrün, durch Salzsäure weiß gefällt.

5. Merkurverbindungen werden durch Kalilauge gelb, durch Jodkalium rot, durch Salzsäure nicht gefällt.

Gruppe der Erdmetalle.

Aluminium. Gallium. Indium. Thallium.
Cerium. Lanthan. Samarium. Skandium. Yttrium. Ytterbium.

Die Erdmetalle treten, mit Ausnahme des Indiums und Galliums, welche auch niedere Verbindungen bilden, ausschließlich dreiwertig auf. Sie unterscheiden sich von den Alkali- und Erdalkalimetallen dadurch, daß sie durch Ammoniak fällbar sind (als Hydroxyde) und Wasser erst bei höherer Temperatur zersetzen. Gemeinschaftlich haben sie mit beiden Gruppen, daß sie durch Schwefelwasserstoff weder aus saurer, noch neutraler Lösung gefällt werden, da ihre Sulfide löslich oder sehr unbeständig sind (Ausnahme Indium und Thallium).

1. *Die Metalle der Aluminiumgruppe*: Aluminium, Gallium, Indium, Thallium. Die drei ersten Elemente bilden lösliche Oxalate und ihre Sulfate mit denen der Alkalien und des Ammoniums in Wasser lösliche, in regulären Oktaedern kristallisierende, gleichartig konstituierte Doppelsalze, welche Alaune genannt werden. (Unterschied von den seltenen Erdmetallen.)

2. *Die seltenen Erdmetalle*: Cerium, Lanthan, Samarium, Skandium, Yttrium, Ytterbium, ferner Didym (resp. die Spaltungsprodukte derselben Neodym und Praseodym), Decipium, Dysprosium, Erbium, Gadolinium, Holmium, Philippium, Terbium, Thulium, welche letzteren 9 Stoffe keine Elemente, sondern Gemenge noch nicht isolierter Elemente zu sein scheinen (S. 24). Meist kommen sie zusammen in einigen sehr seltenen Mineralien vor. Sie verbinden sich mit Oxalsäure zu unlöslichen Salzen, und ihre Sulfate bilden mit Kaliumsulfat Doppelsalze, z. B. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$, von denen die des Skandiums, Lanthans, Cers, Samariums und Didyms in Wasser unlöslich sind.

1. Aluminium.

Atomgewicht 27 = Al.

Vorkommen. Bildet einen Hauptbestandteil des Erdalles in Form der kristallinischen Silikate, welche alle

vorwiegend Aluminiumsilikat enthalten. Die Feldspate, Glimmer, Hornblenden, Chlorite und viele andere Mineralien sind Verbindungen der Aluminiumsilikate (siehe diese) mit anderen Metallsilikaten und bilden als Granit, Porphyr, Gneis, Glimmerschiefer, Thonschiefer, Chloritschiefer den Hauptbestandteil der Erdrinde; durch Verwitterung der Feldspate und ähnlicher Gesteine entsteht der große Lager bildende Thon (S. 229). Kryolith ($\text{AlF}_3 + 3\text{NaF}$) bildet in Grönland mächtige Lager. Bimsstein, Granat, Lasurstein, Topas, Turmalin etc. bestehen größtenteils aus Aluminiumsilikaten.

Trotz dieser Verbreitung kommen Aluminiumverbindungen nicht im Tierreiche und nur in einigen Pflanzen vor.

Darstellung. Früher durch Erhitzen von Aluminiumchlorid oder Kryolith mit Natrium: $\text{AlCl}_3 + 3\text{Na} = \text{Al} + 3\text{NaCl}$, jetzt ausschließlich durch Elektrolyse von Aluminiumoxyd (Thonerde) bei Gegenwart von Kryolith und Flußspat, welche als leitende Lösungsmittel dienen.

Eigenschaften. Silberweißes, dehnbares Metall von 2,6 spez. Gew. Bei 700° schmilzt es, ohne sich zu oxydieren, und erst bei weiterem Erhitzen verbrennt es, ohne zu verdampfen, zu Aluminiumoxyd. In Salzsäure und in Kalilauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung, in konz. Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung auf; von verd. Schwefelsäure und von Salpetersäure wird es nur langsam angegriffen, da es sich sofort mit einer zusammenhängenden, schützenden Wasserstoff- resp. Stickoxydschicht überzieht; fein gepulvert zersetzt es schon siedendes Wasser unter Wasserstoffentwicklung.

Wegen seiner Leichtigkeit, Luftbeständigkeit und seines hübschen Glanzes wird es zu wissenschaftlichen, Haushalt- und Schmuckgegenständen verarbeitet. Aluminiumgefäße werden, wenn das Aluminium nicht chemisch rein ist, von den meisten Speisen und Getränken namentlich zuerst etwas angegriffen; der Genuß solcher Aluminiumverbindungen enthaltender Nahrung scheint aber ohne Nachteil zu sein.

a. Legierungen des Aluminiums.

Zu erwähnen ist die Kupferlegierung (Aluminiumbronze), welche sich bei großer Härte und Beständigkeit durch goldähnliche Farbe auszeichnet.

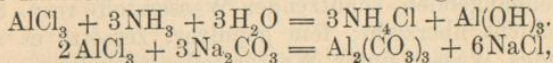
b. Verbindungen des Aluminiums.

Das Aluminium tritt in seinen Verbindungen nur dreiwertig auf. Aluminiumoxyd ist nur eine schwache Base, und die Lösungen der normalen Salze reagieren daher sauer.

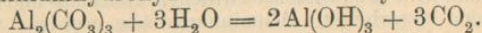
Aluminiumoxyd, Thonerde, Al_2O_3 , findet sich in farblosen, durchsichtigen, hexagonalen Kristallen als Korund; durch Chrom rot gefärbt heisst dieser Rubin, durch Kobalt blau gefärbt Saphir, in blaugrauen kristallinen Massen Smirgel. Kristallisierte Thonerde ist nach dem Diamant der härteste aller Körper.

Durch Glühen von Aluminiumhydroxyd erhält man Thonerde als weisse, amorphe, im Knallgasgebläse schmelzbare Masse; krist. Thonerde entsteht beim Glühen von Bortrioxyd mit Aluminiumfluorid; es entweicht Fluorbor und krist. Thonerde bleibt zurück: $2\text{AlF}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{BF}_3$; oder durch Leiten von Chlor über rotglühendes Natriumaluminat: $2\text{NaAlO}_2 + 2\text{Cl} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCl} + \text{O}$. Stark gegläht oder kristallisiert ist sie in Säuren unlöslich und kann nur durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumhydrosulfat in lösliche Verbindungen verwandelt werden.

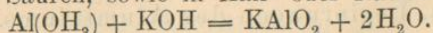
Aluminiumhydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})_3$, kommt kristallisiert als Hydrargillit vor, das Hydrat $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$, gemengt mit Eisenoxyd, als Bauxit, das Hydrat $\text{AlO}(\text{OH})$ als Diaspor. Das normale Hydrat, Aluminiumhydratum, Argilla pura, wird aus Aluminiumsalzlösungen durch Ammoniak oder Natriumkarbonat gefällt, z. B.



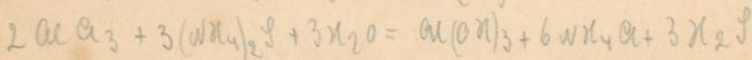
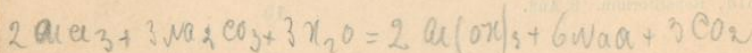
das entstandene Aluminiumkarbonat zerfällt aber sofort zu Aluminiumhydroxyd und Kohlendioxyd:



Es ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag, getrocknet ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser (durch Dialyse kann es auch in wässriger Lösung erhalten werden), löslich in Säuren, sowie in Kali- oder Natronlauge:



Aluminiumhydroxyd verhält sich also, ebenso wie andere schwache Basen, stärkeren Basen gegenüber wie eine Säure, und bezeichnet man dessen Salze als Aluminate.



Vorsichtig erwärmt geht $\text{Al}(\text{OH})_3$ unter Wasseraustritt in das Hydrat $\text{HAIO}_2 = \text{AlO}(\text{OH})$ über.

Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd hat in hohem Grade die Eigenschaft, gelöste anorganische und organische Körper mit niederzureißen; man benutzt dieses Verhalten zum Reinigen von Trinkwasser, zum Klären, zum Fällen organischer Farbstoffe aus ihren Lösungen (Farblackfabrikation), sowie in der Färberei als Beizmittel.

Die meisten löslichen Farbstoffe werden von der Pflanzen- und Tierfaser direkt aufgenommen, beim Waschen aber von der Pflanzenfaser wieder abgegeben; um sie nun in unlöslicher Form zu befestigen, verwendet man unter anderen die Beizen (Mordants), d. h. Bindemittel, welche einerseits an der Faser sehr fest haften und andererseits mit dem Farbstoffe unlösliche Verbindungen bilden. Gewöhnlich verwendet man essigsäure Thonerde oder Natriumaluminat, mit welchen man die Gewebe tränkt und in Wasserdampf erhitzt, wodurch sich Aluminiumhydroxyd bildet; werden dann die Gewebe in die Farbstofflösungen getaucht, so wird der Farbstoff auf der Faser fixiert.

Aluminate. Aus den Lösungen des Aluminiumhydroxyds in ätzenden Alkalien werden durch Alkohol Niederschläge der Zusammensetzung KAIO_2 oder NaAlO_2 erhalten.

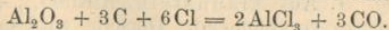
Das entsprechende, säurebildende Hydrat, HAIO_2 , findet sich kristallisiert als Diaspor, Magnesiumaluminat, $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$, als das Mineral Spinell, Berylliumaluminat, $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$, als der grüne Edelstein Chrysoberyll, Zinkaluminat, $\text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$, als Gahnit.

Durch Kohlendioxyd werden die in Wasser löslichen Aluminate unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd zersetzt.

Aluminiumsulfid, Al_2S_3 , wird durch Erhitzen von Aluminium und Schwefel als dunkle, von Wasser zersetzbare Masse erhalten.

Aluminiumchlorid, AlCl_3 , erhält man durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in Salzsäure und Abdampfen in weißen zerfließlichen Kristallen, $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, welche beim Erhitzen in Wasser, Salzsäure und Aluminiumoxyd zerfallen: $2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$. Mit Metallchloriden bildet es Doppelsalze, deren Lösungen ohne Zersetzung zur Trockne abgedampft werden können, z. B. $\text{AlCl}_3 + 3\text{KCl}$.

Im großen, und zwar wasserfrei, erhält man es durch starkes Glühen einer Mischung von Aluminiumoxyd und Kohle in Chlorgas als eine weiße, zerfließliche, kristallinische Masse:



Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, Aluminiumsulfuricum, konzentrierter Alaun, erhält man durch Lösen von Aluminiumhydroxyd oder Kaolin in Schwefel-

*Spinelle
Al = 0
- OH*

säure und Abdampfen in perlgänzenden monoklinen Tafeln. Darstellung im großen siehe bei Alaun.

Alaune. Versetzt man eine Aluminiumsulfatlösung mit einem Sulfat der Alkalimetalle, des Ammoniums oder der gleichfalls einwertigen Metalle Silber und Thallium, so erhält man beim Verdunsten Doppelsalze, welche in regulären Oktaedern kristallisieren und in Wasser viel schwerer löslich sind als Aluminiumsulfat und die Zusammensetzung $MAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ oder $M_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ haben, wobei $M = K, Na, Cs, Rb, Ag, Tl$ oder NH_4 sein kann. Man nennt diese Doppelsalze Alaune und bezeichnet sie je nach dem in ihnen enthaltenen einwertigen Metall als Kaliumalaun, Natriumalaun, Ammoniumalaun, Silberalaun etc. Es sind dies die einzigen Salze des Aluminiums, welche gut kristallisieren und daher leicht rein erhalten werden.

Auch die Ferri-, Mangani-, Chromi-, Indium- und Galliumsulfate geben mit den Sulfaten einwertiger Metalle Doppelsalze derselben Form und Zusammensetzung wie Aluminiumsulfat, weshalb sich für diese Doppelsalze gleichfalls die Bezeichnung „Alaune“ eingebürgert hat.

Alaune sind demnach isomorphe Doppelsalze von der Formel $M^I M^{III}(SO_4)_2 + 12H_2O$, in denen $M = K, Na, Cs, Rb, Ag, Tl, M^{III} = Al, Fe, Mn, Cr, In, Ga$ sein kann; man bezeichnet diese sogenannten Alaune durch Voransetzung der beiden in ihnen enthaltenen Metalle, z. B.

$FeNa(SO_4)_2 + 12H_2O$, Natriumeisenalaun.

$Cr(NH_4)(SO_4)_2 + 12H_2O$, Ammoniumchromalaun.

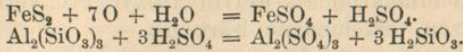
$MnK(SO_4)_2 + 12H_2O$, Kaliummanganalaun.

Ammoniumalaun, $Al(NH_4)(SO_4)_2 + 12H_2O$ und **Kaliumalaun**, Alaun, $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$, *Alumen, sind die wichtigsten dieser Doppelsalze. Dieselben werden jedoch gegenwärtig in der Technik immer mehr durch Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat verdrängt.

Darstellung. 1. Aus Alaunstein, $AlK(SO_4)_2 + 2Al(OH)_3$, in Italien und Ungarn vorkommend. Derselbe wird erhitzt, wodurch sich das Aluminiumhydroxyd in Aluminiumoxyd verwandelt und beim Behandeln mit Wasser ungelöst zurückbleibt.

2. Aus Alaunschiefer oder Alaunerde (Aluminiumsilikaten, welche auch Kohle und Eisenkies, FeS_2 , enthalten). Diese wurden

geröstet, wobei sich das Eisensulfid zu Eisensulfat und Schwefelsäure oxydierte und letztere dann das Aluminiumsilikat zersetzte:



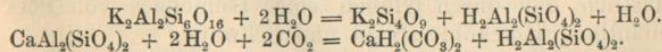
Jetzt werden vorerwähnte Silikate oder gewöhnlicher Thon direkt mit Schwefelsäure in Aluminiumsulfat übergeführt. Hierauf wird mit Wasser ausgelaugt, abgedampft, bis sich das schwerer lösliche Eisensulfat abscheidet, die Mutterlauge mit Kaliumsulfat versetzt und zur Kristallisation gebracht.

3. Aus Kryolith oder Bauxit. Kryolith wird mit Kalkstein geglüht, wodurch sich lösliches Natriumaluminat und unlösliches Calciumfluorid bildet: $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF} + 3\text{CaCO}_3 = \text{Na}_3\text{AlO}_3 + 3\text{CaF}_2 + 3\text{CO}_2$; Bauxit wird mit Natriumkarbonat erhitzt: $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_3\text{AlO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$. Hierauf wird Na_3AlO_3 in Wasser gelöst und in die Lösung das entweichende Kohlendioxyd geleitet, welches unter Bildung von Natriumkarbonat Aluminiumhydroxyd abscheidet: $2\text{Na}_3\text{AlO}_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$. Man laugt mit Wasser aus, löst das zurückbleibende Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure, versetzt mit Kaliumsulfat und verdampft zur Kristallisation. Aus der das Natriumkarbonat enthaltenden wässrigen Lösung gewinnt man dieses durch Abdampfen.

Eigenschaften. Grofse, farblose Oktaeder, löslich in 8 Th. Wasser mit saurer Reaktion, beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser schmelzend, beim weiteren Erhitzen in wasserfreien, weissen, porösen Alaun (*Alumen ustum) übergehend. Aus der mit etwas Alkalikarbonat versetzten heifsen Lösung in Wasser kristallisiert Alaun in Würfeln als sog. neutraler oder kubischer Alaun, löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

Aluminiumsilikate. Vorkommen siehe auch Aluminium. Reines Aluminiumsilikat, reiner Thon, bildet eine weifse Masse und findet sich in Lagern als $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$, Kaolin, Porzellanerde, *Bolus alba, Argilla, entstanden durch Verwittern der Feldspate.

Durch den Einflufs des Wassers und Kohlendioxyds werden die Feldspate, $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}$, ($\text{M} = \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg}, \text{Ca}$), derart zersetzt, dafs ihnen die alkalischen Erden als lösliche Bikarbonate, die Alkalien als lösliche Silikate (welche die Kohlensäure weiter in Carbonate und freie Kieselsäure zerlegt) entzogen werden, während die unlöslichen Aluminiumsilikate zurückbleiben.



Gewöhnliche Thone finden sich in mächtigen Schichten, durch Verwitterung Feldspat führender Gesteine ent-

Wulfen

Si = OK
Si = O
Si = O
Si = O > Al

standen; sie bestehen aus Kaolin, der mit anderen Silikaten, Calciumkarbonat, Ferrihydroxyd etc. vermenget ist und besitzen verschiedene Färbung.

Die Thone saugen Wasser ein und bilden damit zähe Massen, die knet- und formbar sind und durch Glühen ihr Volumen bedeutend verringern, wobei die Härte der Thone oft so zunimmt, daß sie am Stahle Funken geben; ihre Eigenschaft, mit Wasser plastische Massen zu liefern, geht nach dem Glühen verloren und es entsteht eine poröse, Wasser durchlassende Masse. Thone sind um so schwerer schmelzbar, je reiner sie sind; durch Beimengungen von Kalk, Eisenoxyd, Bleioxyd oder Alkalien werden sie aber mehr oder minder schmelzbar und dann für Wasser undurchdringlich.

Porzellan- und Thonwaren bestehen aus gebranntem Thon, der mit einem solchen vorerwähnten, die Schmelzung befördernden Zuschlage (z. B. mit Feldspat) oder mit einer dünnen Schicht eines leicht schmelzbaren Silikats, das einen undurchdringlichen, glasartigen Überzug (eine Glasur) bildet, versehen ist.

Nach der Reinheit des Thons und nach der bei der Herstellung eingehaltenen Temperatur unterscheidet man:

a. Dichte Thonware, auf dem Bruche glasartig und mehr oder minder durchscheinend (Porzellan und Steinzeug). Obgleich dieselbe durch den Zuschlag beim Brennen für Wasser undurchdringlich wurde, so überzieht man sie doch mit einer Glasur, um die rauhe Oberfläche glatt und glänzend zu machen. Unglasiertes Porzellan heißt Biskuit. Porzellan ist durchscheinend, Steinzeug nicht. Letzteres ist weiß, grau, gelb oder braun.

b. Poröse Thonware, auf dem Bruche erdig und völlig undurchsichtig, saugt Wasser ein und klebt an der Zunge (Fayence oder Steingut, Töpferwaren und Ziegelsteine).

Zement (S. 193) wird auch künstlich dargestellt durch Glühen von Thon mit Kalkstein und kann als Calcium-Aluminiumsilikat betrachtet werden.

Ultramarin. Als Lasurstein, Lapis Lazuli, findet sich ein Mineral, dessen blaues Pulver früher als Ultramarin in den Handel kam; jetzt stellt man Ultramarin künstlich dar durch Glühen eines Gemenges von Porzellanthon, Holzkohle, Soda und Schwefel.

Bei Luftabschluß erhält man eine grüne Masse (grünes Ultramarin), welche nach Zusatz von Schwefel bei Luftzutritt nochmals geglüht blau wird. Verdünnte Säuren entfärben Ultramarin unter

H₂S-Entwicklung und Abscheidung von Schwefel und Kieselsäuregallerte; es enthält wahrscheinlich Natriumaluminiumsilikat, Na₂Al₂(SiO₄)₂, und Natriumpolysulfide.

Violettes und rotes Ultramarin wird dargestellt, indem man über Ultramarinblau bei 150° trockenes Salzsäuregas und Luft leitet.

c. Erkennung der Aluminiumverbindungen.

1. Mit Kobaltosalzlösung befeuchtet, auf Kohle in der Lötrohrflamme erhitzt, geben sie schön blau gefärbte Massen (THENARDS Blau).

2. Ammoniak oder Ammoniumsulfid fällen Aluminiumhydroxyd, unlöslich im Überschuße des Fällungsmittels.

3. Kali- oder Natronlauge fällen Aluminiumhydroxyd, leicht im Überschuße des Fällungsmittels löslich.

2. Gallium.

Atomgewicht 69,8 = Ga.

Findet sich als Sulfid, Ga₂S₃, in sehr geringer Menge in einigen Zinkblenden. Metall weiß, spez. Gew. 5,9, Schmelzp. 30°.

Galliumverbindungen färben die nichtleuchtende Gasflamme nicht; verflüchtigt man sie aber durch den elektrischen Funken, so erhält man ein aus zwei glänzenden violetten Linien bestehendes Spektrum, das zur Entdeckung des Galliums führte.

3. Indium.

Atomgewicht 113,4 = In.

Findet sich in sehr geringer Menge als Sulfid, In₂S₃, in manchen Zinkblenden. Metall weiß, Schmelzp. 176°, spez. Gew. 7,4.

Indiumverbindungen färben die nichtleuchtende Gasflamme blauviolett; das Spektrum dieser Flamme besteht aus einer indigoblauen und einer schwächeren violetten Linie.

4. Thallium.

Atomgewicht 203,7 = Tl.

An das Gallium und Indium schließt sich seiner Stellung im periodischen System nach das Thallium an, welches ein- und dreiwertig auftritt. Seinem chemischen Verhalten nach gehört es einerseits zu den Alkalimetallen, da es als einwertiges Metall ein lösliches Hydroxyd, Sulfat, Karbonat und Silikat bildet, ferner in den Alaunen das Alkalimetall ersetzen kann; andererseits schließt es sich durch sein schwerlösliches Chlorür und Jodür, sein unlösliches Sulfid und seine physikalischen Eigenschaften an das Blei an.

Thallium befindet sich bis zu 17 Proz. im Minerale Crookesit, in kleiner Menge in vielen Schwefel- und Kupferkiesen, sowie einigen Solen, besonders in der Nauheimer, sowie im Sylvin und

Karnallit. Bläulichweißes Metall, weicher als Blei, Schmelzp. 290° , spez. Gew. 11,8. Thalliumverbindungen färben die nichtleuchtende Gasflamme schön grün, und das Spektrum dieser Flamme besteht aus einer einzigen glänzend grünen Linie. Ammoniumsulfid fällt das Thallium aus seinen Lösungen als schwarzes Thalliumsulfid, Tl_2S , löslich in verdünnten Säuren.

Gruppe des Zinns.

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

Diese Elemente bilden mit dem Kohlenstoff und Silicium eine Gruppe (S. 152), werden aber wegen ihres ausgeprägt metallischen Charakters erst hier abgehandelt. Sie zersetzen Wasser erst bei höherer Temperatur; Titan-, Zirkonium und Thoriumverbindungen werden aus ihren Lösungen durch H_2S nicht gefällt.

Zinn, Germanium, Titan, Zirkonium, Thorium treten zwei und vierwertig auf. Sie bilden vierwertig wie Silicium flüchtige Tetrachloride und säurebildende Dioxyde; ihre Tetrafluoride verbinden sich mit anderen Metallfluoriden zu den Silicofluoriden (S. 162) entsprechenden und isomorphen Salzen, z. B. Kaliumfluorstannat, K_2SnFl_6 .

Blei tritt meistens zweiwertig, seltener vierwertig auf; Bleidioxyd hat im Gegensatze zu den anderen Dioxyden der Gruppe mehr den Charakter eines Superoxyds.

1. Zinn oder Stannum.

Atomgewicht 118,8 = Sn.

Vorkommen. Nicht gediegen und fast nur als Zinnstein, SnO_2 , besonders im Erzgebirge, in Cornwallis, auf der Sundainsel Banka, auf der malayischen Halbinsel.

Darstellung. Zerkleinerter Zinnstein wird durch Schlemmen von der Gangart befreit und in Öfen mit Kohle und einem Schlackenzusatz (Kalk) geschmolzen. Das so erhaltene Werkzinn enthält noch fremde Metalle und wird nochmals langsam zum Schmelzen erhitzt, wobei das leicht flüssige Zinn abfließt und die beigemengten, schwerer flüssigen Metalle ungeschmolzen zurückbleiben. Bankazinn ist die reinste Handelsorte.

Eigenschaften. Silberweißes, weiches, dehnbares, wenig zähes Metall vom spez. Gew. 7,3; bei 200° wird es so spröde, daß man es pulvern kann, bei 231° schmilzt es, bei Weißglut ist es flüchtig, und wenn hierbei Luft Zutritt, verbrennt es mit weißem Lichte zu Zinndioxyd (Zinnasche). An der Luft ist es beständig, weshalb es

zum Überziehen (Verzinnen) eiserner und kupferner Gegenstände dient; im geschmolzenen Zustande überzieht es sich mit weißem Zinndioxyd; es hat kristallinisches Gefüge und knirscht daher beim Biegen, weil seine (jedenfalls regulären) Kriställchen sich aneinander reiben (Zinneschrei). Wasser zersetzt es bei Rotglut, in Salzsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung zu Stannochlorid, in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Stannosulfat, in verd. Salpetersäure zu Stannonitrat; von konz. Salpetersäure wird es zu unlöslicher Metazinnsäure oxydiert; wasserfreie Salpetersäure greift es nicht an; mit konz. Kalilauge gekocht, löst es sich unter Wasserstoffentwicklung zu Kaliumstannat (S. 234): $\text{Sn} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SnO}_3 + 4\text{H}$. In dünnen Blättchen ausgeschlagen heißt es Zinnfolie oder Stanniol (*Stannum foliatum*).

Graues Zinn, eine allotrope Modifikation, spez. Gew. 5,8, entsteht durch Einwirkung niederer Temperatur auf ganz reine Zinnstücke, welche dabei allmählich in graues Zinn, ein aus kleinen, quadratischen Kriställchen bestehendes Pulver, zerfallen.

a. Legierungen des Zinns.

Gebrauchsgegenstände aus Zinn enthalten stets Blei, dessen Gehalt bei Gegenständen, welche mit Speisen und Getränken in Berührung kommen, in Deutschland gesetzlich nicht mehr als 10 Proz. betragen darf; das Schnelllot der Klempner enthält 30—60 Proz. Blei; Legierungen mit Kupfer S. 210, mit Antimon S. 210, mit Wismut S. 241, mit Quecksilber S. 219.

b. Verbindungen des Zinns.

Zinn tritt zweiwertig auf in den Stanno- oder Zinnoxidverbindungen; dieselben nehmen leicht Sauerstoff auf und sind daher kräftige Reduktionsmittel; Stannohydroxyd besitzt stark basische Eigenschaften. Vierwertig bildet es die Stanni- oder Zinnoxidverbindungen; Stannihydroxyd verhält sich einerseits wie eine schwache Säure, andererseits wie eine schwache Base.

α. Stannoverbindungen.

Stannooxyd, Zinnoxidul, SnO , erhält man durch Erhitzen von Stannohydroxyd bei Luftabschlufs (im Kohlendioxydstrome) als schwarzes, beständiges, in Kalilauge unlösliches Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft entzündet und zu Stannioxyd verbrennt. (Siehe ferner Stannohydroxyd.)

Stannohydroxyd, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, entsteht beim Fällen eines Stannosalzes mit Kalilauge als weißer, pulveriger Niederschlag, der sich an der Luft zu Stannihydroxyd oxydiert und sich in überschüssiger Kalilauge löst; beim langsamen Verdunsten der Lösung scheidet sich Stannoxyd in schwarzgrünen Kristallen ab. Beim Auflösen in Säuren bildet Stannohydroxyd Salze.

Stannochlorid, Zinnchlorür, SnCl_2 , Stannum chloratum, stellt man gewöhnlich durch Lösen von Zinn in Salzsäure und Abdampfen dar, wobei sich das sogenannte Zinnsalz des Handels, $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, in monoklinen Kristallen abscheidet, welche bei 100° wasserfrei werden, bei Rotglut ohne Zersetzung verdampfen. In wenig Wasser ist SnCl_2 löslich, mit viel Wasser versetzt trübt sich die Lösung, indem sich basisches Chlorid, $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, ausscheidet, welches sich auf Zusatz von Säuren wieder löst; derselbe Niederschlag entsteht, wenn die klare wässrige Lösung 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, das selbst trockenes Zinnchlorür beim Liegen an der Luft sich in Zinnoxchlorid, SnOCl_2 , verwandelt und daher ein energisches Reduktionsmittel ist. Anwendung zum Nachweise von Arsen S. 144.

Stannosulfid, Zinnsulfür, SnS , erhält man beim Vermischen einer Stannosalzlösung mit Schwefelwasserstoff als amorphes braunschwarzes Pulver, durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel als blaugraue kristallinische Masse; es ist schmelzbar, unlöslich in verd. Säuren und Alkalimonosulfiden, hingegen löslich in den Alkalipolysulfiden, indem es dann in Kaliumsulfostannat übergeht: $\text{SnS} + \text{S} + \text{K}_2\text{S} = \text{K}_2\text{SnS}_3$.

β. Stanniverbindungen.

Stannioxyd, Zinnoxid, Zinnsäureanhydrid, SnO_2 , findet sich in quadratischen Kristallen oder dichten Massen selten weiß, meist gefärbt, als Zinnstein. Entsteht beim Glühen von Zinn an der Luft in feinen Nadeln, beim Erhitzen der beiden Zinnsäuren als amorphes weißes oder gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser und in Säuren, löslich in Alkalihydraten zu Stannaten (siehe unten).

Stannihydroxyd hat je nach der Art der Trocknung die Formel $\text{Sn}(\text{OH})_4$ oder $\text{SnO}(\text{OH})_2$. Diese beiden Hydroxyde sind sowohl als Ortho- wie als Metazinnsäure bekannt.

Orthozinnsäure entsteht beim Kochen einer wässrigen Stannichloridlösung oder beim Versetzen dieser Lösung mit Ammoniak als gallertartiger Niederschlag, welcher zu einer glasartigen Masse eintrocknet. Sie löst sich leicht in Säuren zu Stannisalzen, in Alkalihydraten zu zinn-sauren Salzen oder Stannaten, z. B. Na_2SnO_3 , welche beim Abdampfen der Lösung in Kristallen erhalten werden, und aus welchen Säuren wieder die im Säureüberschuss lösliche Orthozinnsäure fallen. Beim Liegen unter Wasser verwandelt sie sich in Metazinnsäure (S. 235) und wird dann in Säuren unlöslich. Natriumstannat, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, wird unter dem Namen Präpariersalz in der Kattundruckerei verwendet.

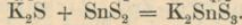
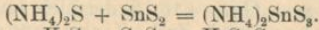
Metazinnsäure erhält man beim Erhitzen von Zinn mit konz. Salpetersäure als ein weißes Pulver, welches in Säuren unlöslich ist; mit Alkalihydraten bildet sie metazinnsäure Salze oder Metastannate, welche unlöslich in den Alkalihydraten, hingegen löslich in reinem Wasser sind.

Stannichlorid, Zinnchlorid, SnCl_4 , erhält man beim Erhitzen von Zinn oder Stannoehlorid in Chlorgas als wasserhelle, rauchende, bei 114° siedende Flüssigkeit. Mit wenig Wasser erstarrt es zu einer weichen kristallinischen Masse, $\text{SnCl}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ (Butyrum Stanni); mit mehr Wasser löst es sich wieder klar auf; beim Kochen dieser konz. Lösung scheidet sich unlösliche Metazinnsäure ab: $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SnO}_3 + 4\text{HCl}$.

Das Doppelsalz, $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, wird in der Kattundruckerei als Pinksalz verwendet.

Stannisulfid, Zinnsulfid, SnS_2 , erhält man beim Versetzen einer Stannisalzlösung mit Schwefelwasserstoff als amorphes, gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver, welches bei Rotglut in $\text{SnS} + \text{S}$ zerfällt.

Stannisulfid löst sich in den Alkalisulfiden, indem sich den Stannaten entsprechende Sulfostannate bilden, z. B.



Kristallisiertes Stannisulfid in goldfarbenen, durchsichtigen Blättchen erhält man, wenn man amorphes Stannisulfid bei Gegenwart von Ammoniumchlorid erhitzt. Letzteres verflüchtigt sich, und hierdurch wird die Temperatur so weit ermäßigt, daß kein Zerfall von $\text{SnS} + \text{S}$ stattfindet. Diese Modifikation dient als Musivgold, Judengold, Aurum mosaicum s. musivum, zum Bronzieren und unterscheidet sich von den anderen Sulfiden des Zinns durch seine Unlöslichkeit in Salz- und Salpetersäure.

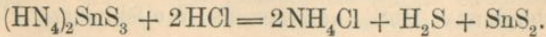
c. Erkennung der Zinnverbindungen.

1. Mit Soda auf Kohle geschmolzen liefern sie duktile Metallkörner ohne Beschlag.

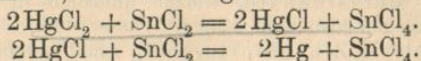
2. Metallisches Zink scheidet aus den Lösungen bei Gegenwart freier Salzsäure schwammiges Zinnmetall ab.

3. Mit Kobaltosalzlösung befeuchtet und in der Oxydationsflamme geblüht färben sie sich blaugrün.

4. Schwefelwasserstoff fällt aus Stannosalzlösungen braunes Stannosulfid, aus Stannisalzlösungen gelbes Stannisulfid, beide löslich in gelbem Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfostannat (siehe oben): $\text{SnS} + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$, und aus der Lösung durch Säuren als gelbes Stannisulfid wieder fällbar:



5. Merkurichlorid wird von Stannosalzen zu unlöslichem Merkurochlorid oder zu feinverteiltem (schwarzem) Quecksilber reduziert; Stannisalze geben damit keine Reaktion.



2. Titan. 3. Zirkonium. 4. Thorium.

Atomgewicht
48 = Ti.

Atomgewicht
90,4 = Zr.

Atomgewicht
231,9 = Th.

Die Metalle werden durch Reduktion der Chloride mit Kalium- oder Natriummetall als eisengraue, metallisch glänzende, kristallinische Pulver erhalten; sie werden durch Schwefelwasserstoff weder aus ihren sauren, noch aus ihren neutralen Lösungen gefällt; bei starkem Erhitzen verbrennen sie zu ihren Dioxyden.

Titan, spez. Gew. 3,55, findet sich hauptsächlich, wie das Zinn, als Dioxyd, und zwar als Rutil, Anatas und Brookit, welche sich durch ihre verschiedene Kristallform unterscheiden; in geringer Menge findet es sich in vielen Felsarten und manchen Eisenerzen.

Zirkonium, spez. Gew. 4,15, findet sich im Zirkon oder Hyazinth, ZrSiO_4 , Zirkonoxyd, ZrO_2 , Zirkonerde, glüht beim Erhitzen mit intensivem Lichte und dient als Leuchtkörper (Zirkonscheibchen) für die Knallgasflamme (S. 72).

Thorium, spez. Gew. 11,0, findet sich im Thorit, ThSiO_4 , Pyrochlor und namentlich im Äschinit und Monozitsande. Thoroxyd, Thorerde, ThO_2 , glüht schon bei viel niedrigerer Temperatur wie Zirkonoxyd mit intensivem Lichte, namentlich wenn es noch etwas Ceroxyd enthält; diese Mischung dient daher zur Herstellung der Gasglühkörper.

5. Germanium.

Atomgewicht 72,3 = Ge.

Ist bis jetzt nur in Freiberg im Argyrodit, $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, sowie neben Titan und Zirkon im Euxenit gefunden worden und wird durch Reduktion des Oxyds im Wasserstoffstrome dargestellt. Sprödes, grauweißes, gegen 900° schmelzendes Metall, vom spez. Gew. 5,5, welches keine Flammenfärbung und erst bei Einwirkung von Induktionsfunken ein Spektrum giebt. Charakteristisch ist das weiße Germaniumsulfid, GeS_2 , welches wie das Zinnsulfid eine Anhydrosulfosäure ist, also mit Alkalisulfiden Sulfosalze bildet; Argyrodit enthält sulfogermansaures Silber. Germaniumsäure, $\text{GeO}(\text{OH})_2$, entspricht der Zinn- und Metableisäure.

6. Blei oder Plumbum.

Atomgewicht 206,4 = Pb.

Vorkommen. Sehr selten gediegen, äußerst verbreitet als Bleiglanz, PbS , seltener als Weißbleierz, PbCO_3 ,

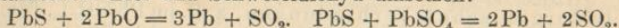
Gelbbleierz, PbMoO_4 , Rotbleierz, PbCrO_4 , Grünbleierz, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, Vitriolbleierz, PbSO_4 , Bournonit, $\text{PbS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$.

Darstellung. Fast nur aus Bleiglanz nach folgenden Methoden:

1. Durch die sog. Niederschlagsarbeit, indem man Bleiglanz mit Roheisen oder Eisenabfällen schmilzt, wobei sich Schwefel-eisen und Bleimetall bildet; $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{Pb} + \text{FeS}$.

2. Durch den Röstprozefs. Bleiglanz wird in Flammenöfen geröstet, wobei Bleioxyd, Bleisulfat und Schwefeldioxyd entstehen: $\text{PbS} + 3\text{O} = \text{PbO} + \text{SO}_2$. $\text{PbS} + 4\text{O} = \text{PbSO}_4$.

Sodann schließt man den Luftzutritt ab, worauf die oxydierten Verbindungen sich mit dem noch unveränderten Bleiglanz zu metallischem Blei und Schwefeldioxyd umsetzen:



Das abfließende Blei (Werkblei) enthält kleine Mengen fremder Metalle. Das stets in ihm enthaltene Silber wird durch Pattinsonieren oder durch den Treibprozefs abgeschieden (S. 214). Bei letzterem wird alles Blei in Bleioxyd (Bleiglätte) verwandelt, welches in Flammenöfen mit Kohle wieder reduziert wird (Frischblei).

Eigenschaften. Bläulichgraues, glänzendes, sehr weiches und dehnbares Metall, vom spez. Gew. 11,4. Es läßt sich mit dem Messer schneiden und färbt auf Papier ab; bei 335° schmilzt es und bedeckt sich dabei mit einer grauen Haut (Bleiasche, $\text{Pb} + \text{PbO}$); bei Weißglut beginnt es langsam zu verdampfen und verbrennt bei Luftzutritt zu Bleioxyd. In Salpetersäure löst es sich leicht auf, im kompakten Zustande wird es von Schwefel- oder Salzsäure nicht angegriffen, weil das anfänglich entstehende, Bleisulfat oder -chlorid wegen seiner Unlöslichkeit das darunter befindliche Metall schützt; bei Luftzutritt wird Blei selbst von schwachen organischen Säuren, z. B. Essigsäure, gelöst, weshalb es nicht zu Kochgeräten benutzt werden darf. An trockener Luft bleibt Blei unverändert, an feuchter Luft überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von PbO ; Wasser zersetzt es erst bei Weißglut, mit luftpaltigem Wasser aber bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur Bleihydroxyd, welches in Wasser etwas löslich ist.

Die Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei ist von Bedeutung, da Bleiröhren zu Wasserleitungen verwendet werden und die Bleisalze giftig sind. Gewöhnliches Wasser verhält sich, je nach den in ihm enthaltenen Salzen, verschieden gegen Blei; dieses wird leichter gelöst, wenn Chloride und Nitrate vorhanden sind; ist das Wasser hingegen hart, also Karbonate und Sulfate enthaltend,

Das weiche Blei, das durch Erhitzen oder Schmelzen von CaCO_3 entsteht, hat eine gewisse Eigenschaft, auf die man zu achten hat.

so bildet sich in den Bleiröhren ein unlöslicher Überzug von Bleisulfat oder -karbonat, welcher das Metall vor weiteren Angriffen schützt, so daß durchfließendes Wasser unschädlich ist.

a. Legierungen des Bleis.

Arbeitszinn und Schnelllot (S. 219), Letternmetall (S. 145), Roschesches und Woodsches Metall (S. 240).

b. Verbindungen des Bleis.

Blei tritt in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig auf, wie Zinn; seine Vierwertigkeit äußert sich in den metallorganischen Verbindungen, z. B. im $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, ferner im Bleisuperoxyd, PbO_2 , Bleitetrachlorid, PbCl_4 , in der Metableisäure, $\text{PbO}(\text{OH})_2$, sowie in den Salzen der Orthobleisäure, $\text{Pb}(\text{OH})_4$. Die meisten Bleiverbindungen sind isomorph mit den entsprechenden Salzen der Calciumgruppe, namentlich mit denen des Baryums.

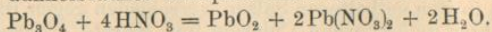
Bleioxyd, PbO (Plumbum oxydatum), wird durch Verbrennen von Blei bei Luftzutritt, bei der Abscheidung des Silbers aus dem Werkblei (S. 237) oder durch Erhitzen des Karbonats oder Nitrats dargestellt.

Wird bei der Darstellung Schmelzung vermieden, so bildet es ein gelbes, amorphes Pulver (Massikot); durch Schmelzen erhaltenes Bleioxyd (Bleiglätte) bildet bei raschem Erkaltem ein hellgelbes (Silberglätte) oder bei langsamem Erkaltem ein rotgelbes (Goldglätte), schuppiges, kristallinisches Pulver. *Lithargyrum ist fein zerriebene Bleiglätte.

Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, entsteht als weißer, in Wasser etwas löslicher Niederschlag, beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Alkalihydraten oder Ammoniak und zerfällt beim Erhitzen in Bleioxyd und Wasser.

Bleioxyd und Bleihydroxyd werden von Säuren in die entsprechenden Salze übergeführt, lösen sich in überschüssiger Kali- oder Natronlauge, ziehen an der Luft Kohlendioxyd an und bilden Karbonate.

Bleisuperoxyd, Bleisäureanhydrid, PbO_2 , wird beim Behandeln von Mennige, $2\text{PbO} + \text{PbO}_2$ oder Pb_3O_4 , mit Salpetersäure erhalten, wobei sich das PbO als Bleinitrat löst, während PbO_2 als dunkelbraunes amorphes unlösliches Pulver zurückbleibt:

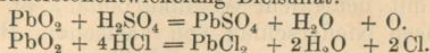


Dasselbe zerfällt beim Erhitzen in PbO und O , mit Salzsäure er-

$2\text{PbO} + 2\text{KOH} =$
 $2\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} =$
 $2\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{KNO}_3$

wärmt giebt es unter Chlorentwicklung Bleichlorid, mit Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung Bleisulfat:



Bleisuperoxyd entsteht beim Laden der Akkumulatoren am positiven Pole aus dem vorhandenen Bleioxyd, während am negativen Pole gleichzeitig das vorhandene Bleioxyd in Blei und Sauerstoff zerfällt; beim Entladen finden die umgekehrten Verhältnisse statt.

Orthobleisäure, H_4PbO_4 oder $\text{Pb}(\text{OH})_4$, entsprechend der Orthokieselsäure, H_4SiO_4 , ist frei nicht bekannt.

Calciumorthoplumbat, Ca_2PbO_4 , entsteht beim Glühen von Calciumoxyd mit Bleioxyd bei Luftzutritt, oder mit Bleisuperoxyd, als gelbrote Masse, welche beim Erhitzen im Kohlendioxidstrom Sauerstoff liefert: $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{CaCO}_3 + \text{PbO} + 2\text{O}$; glüht man den Rückstand im Luftstrom, so entsteht wieder Calciumplumbat. (KASSNERS Methode der Sauerstoffdarstellung.)

Mennige, Bleitetroxyd, Pb_3O_4 , *Minium, Plumbum hyperoxydatum rubrum, ist jedenfalls Bleiorthoplumbat, $\text{Pb}_3(\text{PbO}_4)$; man erhält es beim Erhitzen von PbO an der Luft auf 300 bis 400° als scharlachrotes, kristallinisches Pulver, welches, über 400° erhitzt, Sauerstoff abgiebt und wieder in Bleioxyd übergeht. Gegen Säuren verhält es sich wie ein Gemisch von $2\text{PbO} + \text{PbO}_2$ (siehe letzteres).

Metableisäure, H_2PbO_3 , setzt sich als blauschwarzer Körper bei der Elektrolyse von Bleisalzen am positiven Pole ab.

Natriummetaplumbat, $\text{Na}_2\text{PbO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, (analog dem Natriumstannat) entsteht in farblosen Kristallen beim vorsichtigen Verdampfen einer Lösung von PbO_2 in Ätznatronlösung; die wässrige Lösung giebt mit vielen Metallsalzlösungen Niederschläge der betreffenden Metaplumbate.

Bleimetaplumbat, $\text{Pb}(\text{PbO}_3)$, wird aus den Lösungen von PbO in Alkalilaugen durch Natriumhypochloritlösung gefällt.

Bleichlorid, PbCl_2 , entsteht beim Versetzen von Bleisalzlösungen mit Salzsäure oder löslichen Chloriden als weißer Niederschlag, wenig löslich in kaltem, löslich in kochendem Wasser. Es schmilzt bei Rotglut, bei Weißglut ist es flüchtig.

Bleijodid, PbJ_2 , Plumbum jodatum, wird durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Kaliumjodid als schweres, gelbes Pulver erhalten, welches sich erst in 200 Thn. kochendem Wasser löst.

Bleisulfat, PbSO_4 , findet sich, isomorph dem Baryumsulfat, als Vitriolbleierz. Es wird beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat als weißer, kristallinischer Niederschlag erhalten, welcher sich beim Glühen nicht zersetzt und in Wasser und Säuren unlöslich ist.

Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Plumbum nitricum, bildet farblose, luftbeständige Oktaeder, leichtlöslich in Wasser. $376 + 8\text{H}_2\text{O} = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Bleikarbonat, PbCO_3 , findet sich als Weißbleierz, isomorph dem Aragonit etc. (S. 197). Man erhält es als weißes Pulver beim Fällen einer Bleisalzlösung mit primären Alkalikarbonaten.

*Pb = 07 56
= 07 26*

*376 + 8H₂O = 3Pb(NO₃)₂ + 4H₂O
+ 2H₂O*

Basische Bleikarbonate. Versetzt man Bleisalzlösungen mit neutralem Alkalikarbonat, so erhält man einen weissen Niederschlag von basischem Bleikarbonat, dessen Zusammensetzung je nach Temperatur und Konzentration der Lösungen wechselt und durch die Formel $n\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$ ausgedrückt wird, wobei $n = 2, 3, 4$ etc. Ein solches Karbonat von der Formel $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$ ist die Malerfarbe Bleiweiss, *Cerussa, Plumbum carbonicum, Plumb. hydricarbonicum, durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf basisches Bleiacetat nach verschiedenen Verfahren dargestellt.

1. Französisches Verfahren. Man leitet Kohlendioxyd in basische Bleiacetatlösung (Lösung von Bleioxyd in Bleiacetat), wodurch gelöst bleibendes neutrales Bleiacetat entsteht und Bleiweiss ausfällt. Das neutrale Bleiacetat wird wieder in basisches verwandelt, indem man in ihm Bleioxyd auflöst (siehe Bleiessig).

2. Englisches Verfahren. Bleioxyd und Bleiacetat werden mit Wasser verrieben und Kohlendioxyd durchgeleitet; auch hier entsteht basisches Bleiacetat, das wie bei 1. zerlegt wird.

3. Holländisches Verfahren (veraltet). Gerollte Bleiplatten werden in mit etwas Essig gefüllte Töpfe gesteckt und diese in Pferdemit eingegraben. Durch die Mistgärung findet Temperaturerhöhung statt, der Essig verdampft und bildet unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs basisches Bleiacetat; dieses wird durch das im gärenden Miste entstehende Kohlendioxyd in Bleiweiss und Bleiacetat wie bei 1. zerlegt.

Bleisilikat bildet einen Hauptbestandteil des Flint- und Kristallglases und die Glasur der gewöhnlichen Töpferware (S. 230).

Bleisulfid, PbS , findet sich als Bleiglanz in regulären Kristallen von blaugrauer Farbe. (Siehe ferner unten c.)

c. Erkennung der Bleiverbindungen.

1. Sie färben die nichtleuchtende Flamme fahlblau; das Spektrum zeigt charakteristische Linien im grünen Teil.

2. Mit Soda auf Kohle geglüht liefern sie dehnbare Bleimetallkörner und gelben Beschlag von Bleioxyd.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen schwarzes Bleisulfid, unlöslich in Alkalisulfiden und verd. Säuren.

4. Kali- oder Natronlauge fällt weisses Bleihydroxyd, löslich im Überschusse des Fällungsmittels.

5. Schwefelsäure fällt unlösliches, weisses Bleisulfat, löslich in Alkalihydraten und basischem weinsaurem Ammonium.

6. Zink oder Eisen fällen das Blei aus seinen Lösungen in metallisch glänzenden Blättchen.

Gruppe des Wismuts.

Wismut. Vanadin. Niob. Tantal.

Diese Elemente treten dreiwertig und fünfwertig auf und gehören zur Stickstoffgruppe, werden aber wegen ihres ausgeprägt metallischen Charakters erst hier besprochen. Vanadin-, Niob- und Tantalverbindungen werden aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

1. Wismut oder Bismutum.

Atomgewicht 208,4 = Bi.

Vorkommen. Hauptsächlich gediegen, sowie als Wismutocker, Bi_2O_3 und Wismutglanz, Bi_2S_3 ; selten als Tetradymit, $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$.

Darstellung. Es wird durch einfaches Ausschmelzen von dem begleitenden Gestein getrennt; aus den Erzen stellt man es wie Antimon dar.

Eigenschaften. Rötlichweißes, sprödes, leicht pulverisierbares Metall vom spez. Gew. 9,9, welches bei 267° schmilzt und beim langsamen Erstarren in Rhomboedern (isomorph dem As und Sb) kristallisiert, welche fast wie Würfel aussehen; an der Luft ist es beständig, beim Erhitzen verbrennt es zu Wismuttrioxyd, in sehr hoher Temperatur ist es flüchtig; Wasser zersetzt es bei Rotglut. Es ist der schlechteste Wärmeleiter unter den Metallen und dehnt sich beim Erkalten aus; in Salzsäure und verd. Schwefelsäure ist es unlöslich, in kalter Salpetersäure und in heißer konz. Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Stickoxyd resp. Schwefeldioxyd zu den betreffenden Salzen auf.

a. Legierungen des Wismuts

zeichnen sich durch ihre leichte Schmelzbarkeit aus.

Das *Rosesche Metall* (Sn.Pb.Bi) schmilzt bei 94° .

Das *Woodsche Metall* (Sn.Pb.Bi.Cd) schmilzt bei 65° .

b. Verbindungen des Wismuts.

Wismutoxyjodid, basisches Wismutjodid, BiOJ , Bismutum oxyjodatum, durch Einwirkung von Kaliumjodid auf

Arnold, Repetitorium. 8. Aufl.

16

neutrale oder basische Wismutsalze dargestellt, bildet ein ziegelrotes, kristallinisches, in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung lösliches Pulver von antiseptischen Eigenschaften.

Wismuttrioxyd, Bi_2O_3 , wird durch Verbrennen des Wismuts oder Erhitzen des Nitrats als gelbes, wasserunlösliches Pulver erhalten.

Wismuthydroxyd, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, ist nicht bekannt; aus Wismut-salzlösungen mit Kalilauge abgeschieden zerfällt es sofort, wie das entsprechende Antimonhydroxyd, zu Wasser und

Wismutmetahydrat, HBiO_2 oder $\text{O}(\text{Bi}(\text{OH}))$, welches getrocknet eine weiße amorphe Masse bildet. $\text{H}_3\text{BiO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{HBiO}_2$.

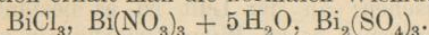
Wismuttetroxyd, Bi_2O_4 , entsteht durch längere Einwirkung von Salpetersäure auf Wismutpentoxyd als gelbbraunes Pulver.

Wismutpentoxyd, Wismutsäureanhydrid, Bi_2O_5 , erhält man durch Erhitzen von Wismutsäure als braunes Pulver, welches beim Glühen in $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ zerfällt und sich gegen Säuren wie ein Superoxyd verhält. Die entsprechende

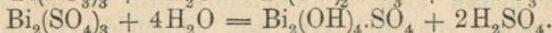
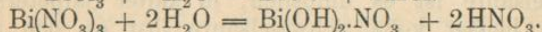
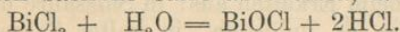
Wismutsäure, H_3BiO_4 , analog der Phosphorsäure, ist nicht bekannt, hingegen die der Metantimonsäure analoge

Metawismutsäure, HBiO_3 . Diese bildet sich beim Einleiten von Chlor in Kalilauge, in welcher Bi_2O_3 suspendiert ist, worauf sich rotes Kaliumwismutat abscheidet, das man durch verd. Salpetersäure zersetzt. Gegen Säuren verhält sie sich wie Bi_2O_5 .

Wismutsalze. Bi_2O_3 und HBiO_2 besitzen, abweichend von den anderen analogen Verbindungen der Stickstoffgruppe, nur noch basische Eigenschaften und sind in Alkalien unlöslich; durch Lösen derselben in Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure und Abdampfen zur Kristallisation erhält man die normalen Wismutsalze, z. B.

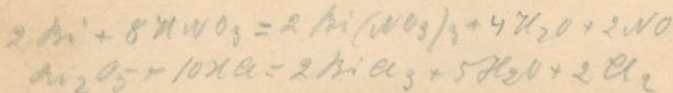
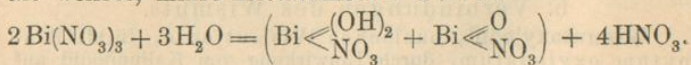


Basische Wismutsalze. Die Salze des Wismuts werden wie die des Antimons durch viel Wasser zersetzt, indem sich basische Salze abscheiden, z. B.



Wismutnitrat giebt, je nach der Wassermenge und Temperatur derselben, verschiedene basische Salze, so z. B. mit der 25fachen Menge kalten Wassers: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}(\text{OH})_2(\text{NO}_3) + 2\text{HNO}_3$; mit der 25fachen Menge kochenden Wassers das

*Bismutum subnitricum, Magisterium Bismuti, als weißes, mikro-kristallinisches Pulver:



c. Erkennung der Wismutverbindungen.

1. Größere Wassermengen erzeugen in klaren Wismutsalzlösungen eine weiße Fällung basischer Salze, unlöslich in Weinsäure. (Unterschied von den gleichfalls durch Wasser fällbaren Antimonverbindungen.)

2. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes, in verd. Säuren und Alkalisulfiden unlösliches Wismutsulfid, Bi_2S_3 .

3. Mit Soda gemischt und auf Kohle geglüht, erhält man spröde Wismutmetallkörner und einen gelbbraunen Beschlag von Wismuttrioxyd.

2. Vanadin.

Atomgewicht
51,2 = V.

3. Niob.

Atomgewicht
93,7 = Nb.

4. Tantal.

Atomgewicht
182 = Ta.

finden sich in einigen seltenen Erzen als vanadin-, niob- und tantalsäure Salze, so z. B. im Dechenit, $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$, im Vanadinit, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, im Kolumbit und Tantalit, beide $\text{O}_3\text{Ta Fe NbO}_3$. Niob und Tantal kommen stets zusammen vor und sind im freien Zustande noch wenig bekannt; Tantal ist in keiner Säure und auch nicht in Königswasser, Niob nur in konz. Schwefelsäure löslich, Vanadin ist unlöslich in HCl und verd. Schwefelsäure.

Die Metalle werden durch Reduktion der Chloride im Wasserstoffstrom als eisengraue, metallglänzende, luftbeständige Pulver erhalten; sie werden durch Schwefelwasserstoff weder aus ihren sauren noch aus ihren neutralen Lösungen als Sulfide gefällt.

*Gruppe des Chroms.***Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran.**

In ähnlicher Beziehung wie zur Kohlenstoffgruppe die mehr metallischen Elemente Sn. Zr. Ti. Th., ferner wie zur Phosphorgruppe die mehr metallischen Elemente Bi. Va. Nb. Ta., so stehen zu den Elementen der Schwefelgruppe die metallischen Elemente Cr. Mo. W. und etwas entfernter U. Sie zersetzen Wasser erst bei Rotglut, Chrom- und Wolframverbindungen werden aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

1. Als sechswertige Atome bilden sie, wie die Elemente der Schwefelgruppe, Trioxyde, welche Säureanhydride sind und den nicht bekannten Trioxyden des Eisens und Mangans entsprechen. Chrom, Molybdän und Wolfram treten auch säurebildend auf und geben charakteristische, analog den Manganaten und Ferraten konstituierte, jedoch viel beständigere Salze, von denen viele den Salzen der Schwefelsäure sehr ähnlich und isomorph sind, z. B. K_2CrO_4 , K_2MoO_4 . Das Chrom bildet

16*

das Verbindungsglied dieser Gruppe mit der des Eisens und Aluminiums, indem sich seine Verbindungen eng an die des Eisens einerseits, an die des Aluminiums aber andererseits anschließen.

2. Als zweiwertige Atome bilden sie, ebenfalls wie die Elemente der Schwefelgruppe, Verbindungen, z. B. CrO_2 , MoO_2 , WO_2 , UCl_4 , entsprechend z. B. SO_2 , SnCl_4 .

3. Als dreiwertige Atome bilden sie (mit Ausnahme des Wolframs und Urans), Verbindungen, welche den dreiwertigen der Eisen- und Aluminiumgruppe sehr ähnlich sind, z. B. Cr_2O_3 , CrCl_3 .

4. Als zweiwertige Atome bilden sie (mit Ausnahme des Urans) Verbindungen, von denen die des Chroms denen der Magnesiumgruppe und den Ferroverbindungen sehr ähnlich, jedoch sehr unbeständig sind, z. B. CrCl_2 . Vom Wolfram und Molybdän sind die entsprechenden Sauerstoffsalze nicht bekannt. Über die ältere Annahme der Molekulargröße verschiedener Verbindungen der vorstehenden Abt. 3 und 4 siehe S. 250.

5. Molybdän, Wolfram und Uran treten auch fünfwertig auf, z. B. MoCl_5 , WCl_5 , UCl_5 .

1. Chrom.

Atomgewicht 52 = Cr.

Vorkommen. Nicht gediegen, meist als Chromeisenstein, $\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, seltener als Rotbleierz, PbCrO_4 .

Darstellung. Durch heftiges Glühen von Chromoxyd mit Kohle, leichter durch Erhitzen von Chromichlorid mit Zink in verschlossenen Gefäßen. Das ausgeschiedene Chrommetall löst sich im geschmolzenen Zink auf und bleibt beim Behandeln mit Salpetersäure zurück.

Eigenschaften. Graues, metallisch glänzendes, kristallinisches Pulver, vom spez. Gew. 6,8. Es ist einer der härtesten Körper (so hart wie Korund), das schwer-schmelzbarste Metall, nicht magnetisch, oxydiert sich beim Glühen in Luft nur langsam, beim Glühen in Sauerstoff verbrennt es zu Chromoxyd, löst sich in Salz- und verd. Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, ist aber selbst in kochender Salpetersäure unlöslich.

a. Verbindungen des Chroms.

Zweiwertig bildet Chrom die Chromo- oder Chromoxydverbindungen, dreiwertig die Chromi- oder Chromoxydverbindungen, sechswertig das Chromtrioxyd und die Chromate. Die Verbindungen des Chroms besitzen alle schöne Farben und viele finden als Farben Anwendung (*χρῶμα*, Farbe).

a. Chromoverbindungen.

Dieselben sind wenig bekannt, da sie mit großer Begierde Sauerstoff aufnehmen und sich in Chromisalze verwandeln.

Chromoxyd, CrO , ist nicht bekannt.

Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, erhält man durch Versetzen von Chromchlorid mit Kalilauge als gelben Niederschlag, welcher sich unter Wasserstoffentwicklung rasch in Chromhydroxyd verwandelt: $\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}$.

Chromchlorid, CrCl_2 , erhält man durch Überleiten von Wasserstoff über erhitztes Chromchlorid als weißes kristallinisches Pulver, in Wasser blau löslich; die Lösung nimmt begierig Sauerstoff auf und bildet grünes Chromoxychlorid, Cr_2OCl_4 .

β. Chromverbindungen.

Dieselben werden in analoger Weise wie die ihnen ähnlichen Aluminiumverbindungen dargestellt.

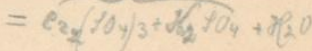
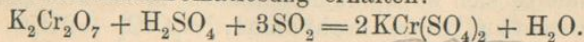
Chromoxyd, Chromsesquioxid, Cr_2O_3 , ein amorphes grünes, gegläht in Säuren fast unlösliches Pulver, entsteht beim Glühen von Chromhydroxyd und Chromtrioxyd, ferner in schwarzen Kristallen beim Leiten von Chromylchloriddämpfen durch eine glühende Röhre: $2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl} + \text{O}$.

Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ist ein graugrünes Pulver, welches, wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, sich wie eine schwache Säure verhält, in Ätzalkalien löslich ist, beim Kochen sich wieder abscheidet, und sich wie $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nicht mit Kohlensäure, schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff verbindet. Im Wasserstoffstrom auf 200° erhitzt giebt es das graublau, in verd. Salzsäure unlösliche Hydrat HCrO_2 oder $\text{CrO}(\text{OH})$. Das Hydrat $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ findet wegen seiner schön grünen Farbe als Guignets Grün Verwendung.

Chromite heißen die den Aluminaten (S. 227) entsprechenden Verbindungen, welche sich von dem Hydrate HCrO_2 ableiten.

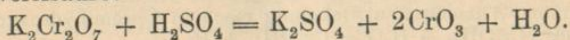
Chromisalze kristallisieren mit violetter Farbe und lösen sich mit violetter Farbe in kaltem Wasser auf; beim Erhitzen wird die Lösung grün und man erhält beim Abdampfen amorphe grüne Massen, welche ein Gemisch von basischem und saurem Salze sind, löst man die grünen Salze auf, so nimmt die Lösung nach einiger Zeit violette Farbe an und erst dann scheiden sich beim vorsichtigen Verdunsten wieder violette Kristalle des neutralen Salzes aus. Zu erwähnen ist

Kaliumchromalaun, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Derselbe bildet dunkelviolette Oktaeder und wird durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf mit Schwefelsäure versetzte Kaliumdichromatlösung erhalten:

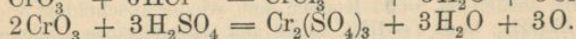
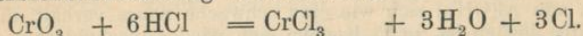


γ. Höhere Chromverbindungen.

Chromtrioxyd, Chromsäureanhydrid, CrO_3 , *Acidum chromicum der Apotheken, bildet sich aus Kaliumdichromat mit der entsprechenden Menge konz. Schwefelsäure:



Beim Erkalten kristallisiert das Chromtrioxyd in langen, scharlachroten, rhombischen Kristallen aus. Es ist zerfiesslich, in Wasser leicht löslich, schmilzt zu einer dunkelroten Flüssigkeit und zersetzt sich bei 250° in Chromioxyd und Sauerstoff: $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$; es wirkt energisch oxydierend, zerstört daher viele organische Körper (so dafs man seine Lösung nicht durch Papier filtrieren kann), mit Alkohol übergossen verpufft es, wobei es zu Chromioxyd reduziert wird; von Salpetersäure wird es nicht angegriffen; mit Salzsäure giebt es unter Chlorentwicklung Chromichlorid, mit Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung Chromisulfat:

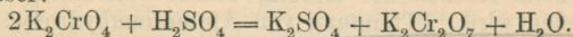


Chromsäure, H_2CrO_4 , scheidet sich beim Abkühlen der wässrigen Lösung des Chromtrioxyds auf 0° ab; beim Erwärmen der Lösung zerfällt es sofort wieder in $\text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_3$, welches letztere beim Verdampfen der Lösung zurückbleibt. Die chromsauren Salze oder Chromate der Schwermetalle und des Baryums sind in Wasser unlöslich. Aufser den Chromaten sind noch Polychromate bekannt, welche sich von den frei nicht bekannten Polychromsäuren ableiten, entstanden durch Kondensation mehrerer Chromsäuremoleküle, z. B. $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ($3\text{H}_2\text{CrO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$) etc.

Kaliumchromat, gelbes chromsaures Kalium, K_2CrO_4 , erhält man durch Schmelzen einer jeden Chromverbindung mit Kaliumkarbonat und Salpeter als gelbe Masse, welche in Wasser gelöst und abgedampft gelbe rhombische Kristalle, isomorph dem Kaliumsulfat und Kaliummanganat, liefert. Beim Erhitzen mit konz. Säuren verhält es sich wie Kaliumdichromat. Meist wird Chrom-eisenstein auf Natriumchromat, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, ver-

arbeitet, um dann aus diesem Chromat die anderen Chromverbindungen darzustellen.

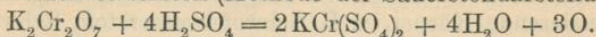
Kaliumdichromat, rotes chromsaures Kalium, doppelt chromsaures Kalium, Kaliumpyrochromat, $K_2Cr_2O_7$ (*Kalium dichromicum), leitet sich von der frei unbekanntenen Pyrochromsäure $H_2Cr_2O_7$ ab, welche analog der Pyroschwefelsäure (S. 94) zusammengesetzt ist. Man stellt es dar, indem man eine gesättigte Lösung von Kaliumchromat mit soviel Schwefelsäure versetzt, als zur Aufnahme der Hälfte des Kaliums nötig ist; beim Erkalten scheidet sich dann das Kaliumdichromat in großen, roten, triklinen Kristallen ab, löslich in 10 Thl. Wasser:



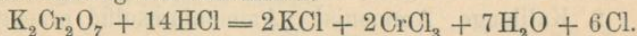
Im großen gewinnt man es durch Umsetzen des wie vorerwähnt erhaltenen Natriumdichromats mit Kaliumchlorid: $Na_2Cr_2O_7 + 2KCl = K_2Cr_2O_7 + 2NaCl$.

Beim Erhitzen schmilzt es unzersetzt; beim Glühen zerfällt es in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff: $2K_2Cr_2O_7 = 2K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 3O$.

Mit konz. Schwefelsäure erhitzt, liefert es Chromalaun und reinen Sauerstoff (Methode der Sauerstoffdarstellung):

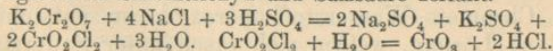


Mit konz. Salzsäure erhitzt, liefert es unter Chlorentwicklung Chromichlorid:



Wird Kaliumdichromat mit Kochsalz und überschüssiger Schwefelsäure (zur Bindung des H_2O) destilliert, so erhält man

Chromylechlorid, Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2 (d. h. Chromtrioxyd, in welchem 1 Atom O durch 2 Atome Cl vertreten ist), als eine rauchende, tiefrote Flüssigkeit, welche mit Wasser versetzt sogleich in Chromtrioxyd und Salzsäure zerfällt.

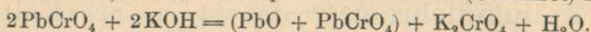


(Die Bildung von CrO_2Cl_2 dient zum qualitativen Nachweis von Cl neben Br und J.)

Bleichromat. Chromgelb, $PbCrO_4$, findet sich als Rotbleierz. Man erhält es durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Kaliumchromat als gelben Niederschlag; in der Glühhitze zersetzt es sich unter Sauerstoffentwicklung und oxydiert dann alle organischen Körper, weshalb es zur Verbrennung derselben bei der Analyse, wie das Kupferoxyd, benützt wird; in überschüssiger

ox
ox
ox
ox

Kalilauge löst es sich auf; setzt man weniger Kalilauge zu und erwärmt, so färbt es sich rot durch Bildung von basischem Bleichromat, $\text{PbO} + \text{PbCrO}_4$, welches als Farbe (Chromrot) dient:



b. Erkennung der Chromverbindungen.

Chromosalze kommen wegen ihres raschen Überganges in Chromisalze nicht in Betracht.

Chromisalze. 1. Sie färben die Borax- oder Phosphorsalzperle vor der Lötrohrflamme smaragdgrün.

2. Kalilauge fällt grünes Chromihydroxyd, welches sich im Überschusse des Alkalis mit grüner Farbe löst und beim Kochen der Lösung wieder vollständig abgeschieden wird. (Trennung von Aluminiumhydroxyd, das beim Kochen seiner alkalischen Lösung gelöst bleibt.)

3. Ammoniak oder Ammoniumsulfid fällen grünes Chromihydroxyd, kaum löslich im Überschusse.

4. Schwefelwasserstoff fällt Chromisalze nicht.

5. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter geben sie alle eine gelbe Masse, deren mit Essigsäure angesäuerte Lösung die Reaktionen der Chromate giebt.

Chromate. 1. Sie werden in saurer Lösung durch reduzierende Körper, z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Oxalsäure, Alkohol, in Chromisalze verwandelt, weshalb ihre Lösung dann grün wird.

2. Kalilauge, Ammoniak, Ammoniumsulfid erzeugen in den Lösungen keine Fällung.

3. Blei- oder Baryumsalze fällen gelbes Blei- resp. Baryumchromat, Silbersalze rotes Silberchromat.

4. Setzt man zu einer wässrigen Lösung der Chromsäure oder zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung eines Chromats Wasserstoffsperoxyd, so entsteht eine tiefblaue Lösung, welche sich rasch unter Sauerstoffentwicklung zersetzt und wahrscheinlich aus Überchromsäure, HCrO_4 , besteht. Schüttelt man sofort mit Äther, so nimmt derselbe die blaue Überchromsäure auf; beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt Chromtrioxyd. (Empfindlichste Reaktion der Chromsäure; dient auch zum Nachweise von Wasserstoffsperoxyd.)

2. Molybdän.

Atomgewicht 95,8 = Mo.

Findet sich im Molybdänglanz, MoS_2 , und Gelbbleierz PbMoO_4 . Röstet man Molybdänglanz an der Luft, so wird er zu weißem kristallinen Molybdäntrioxyd, MoO_3 , oxydiert, welches sich leicht in Ammoniak oder Ätzalkalien zu den betreffenden Molybdaten löst; so erhaltenes Ammoniummolybdat, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, ist ein wichtiges Reagens und Abscheidungsmittel für Phosphorsäure und Arsensäure (S. 136 und 143). Molybdänmetall ist silberweiß, schwer schmelzbar, schmiedbar wie Eisen, relativ weich, vom spez. Gew. 9,0; man erhält es durch Erhitzen seiner Oxyde mit Kohle; es ist nur löslich in konz. Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser.

3. Wolfram.

Atomgewicht 185,0 = Wo.

Findet sich als Wolframit, FeWoO_4 , als Tungstein oder Scheelit, CaWoO_4 , und seltener als Scheelbleierz, PbWoO_4 . Behandelt man eines dieser Erze im feingepulverten Zustande mit Salz- oder Salpetersäure, so bleibt Wolframtrioxyd, WoO_3 , als gelbes Pulver zurück, welches sich in Alkalien oder Ammoniak leicht zu den betreffenden Salzen, den Wolframaten, löst. Natriumwolframmat, $\text{Na}_2\text{WoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, dient als Beizmittel in der Kattundruckerei sowie um Gewebe unverbrennlich zu machen.

Calciumwolframmat dient zum Nachweise der Röntgenstrahlen, mit denen es blauviolett fluoresziert.

Wolframmetall, spez. Gew. 18,6, ist weiß, spröde und äußerst schwer schmelzbar; man erhält es durch Reduktion der Oxyde mit Kohle. Es wird im großen dargestellt und dient als Zusatz bei der Herstellung eines außerordentlich harten Stahls. Beim Glühen, sowie mit Salpetersäure oder Königswasser, geht es in WoO_3 über, in HCl oder H_2SO_4 ist es unlöslich.

4. Uran.

Atomgewicht 239,0 = U.

Findet sich als Uranpecherz, $\text{UO}_2 + 2\text{UO}_3$. Beim Lösen desselben in Salpetersäure, Abdampfen und gelinden Erhitzen des erhaltenen Uranylitrats erhält man Uranyloxyd, UO_3 , als gelbes Pulver. Uran tritt in den Uranverbindungen sechswertig auf, und enthalten alle diese Verbindungen das zweiwertige Radikal UO_2 , welches Uranyl genannt wird, z. B.

$(\text{UO}_2)\text{O}$, Uranyloxyd. $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2$, Uranylchlorid.

$(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$, Uranylnitrat. $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$, Uranylsulfat.

Fällt man Uranylsalze mit Kalilauge, so entsteht ein gelber Niederschlag von Kaliumuranat, $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$, entsprechend dem Kaliumdichromat; den normalen Chromaten entsprechende Uranate sind nicht bekannt. Uranoxydul, UO_2 , färbt Glasschmelzen schön schwarz und wird auch in der Porzellanmalerei verwendet. Uranoxyd, UO_3 , färbt Glasschmelzen schön grüngelb.

Uranylphosphat, $(\text{UO}_2)_2\text{HPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, dient wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser zur quant. Bestimmung der Phosphorsäure. Ferrocyankalium giebt mit Uransalzen rotbraune Fällung.

Uranmetall, spez. Gew. 18,7, hat das höchste Atomgewicht aller Elemente, ist hart, spröde, grauweiß, löslich in verd. Säuren und wird durch Reduktion von UCl_4 mit Natrium erhalten.

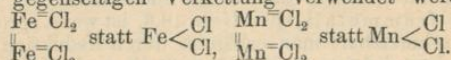
Gruppe des Eisens.

Mangan. Eisen. Kobalt. Nickel.

Diese Metalle finden sich auf der Erde nicht gediegen, wohl aber in gewissen Meteoriten, welche der Hauptmasse nach aus Eisen und Nickel und kleinen Mengen von Kobalt und Kupfer, bisweilen auch Mangan, bestehen (Eisenmeteorite). Sie zersetzen Wasser erst bei höherer Temperatur und werden aus ihren Lösungen durch H_2S nur bei Gegenwart von Ammoniak (S. 87) gefällt. Eisen, Kobalt und Nickel können magnetisch gemacht werden.

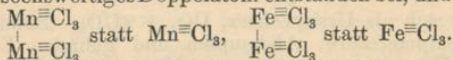
1. Diese Metalle treten zweiwertig auf und bilden so die Oxydulverbindungen, welche sich den Verbindungen der Magnesiumgruppe, sowie den Cuproverbindungen anschließen, namentlich durch das Verhalten ihrer Sulfate (S. 204) und ihrer dem Kalkspat etc. isomorphen Carbonate.

Früher nahm man an, daß diese Metalle, sowie die der Chromgruppe, konstant vierwertig seien und in den Oxydulverbindungen als Doppelatome auftreten, indem zwei der Verbindungseinheiten zur gegenseitigen Verkettung verwendet werden und schrieb z. B.



2. Diese Metalle treten dreiwertig auf und bilden so die Oxydverbindungen.

Früher nahm man von diesen Verbindungen und den analog konstituierten der Aluminium- und Chromgruppe an, daß in ihnen die Atome der betr. Elemente konstant vierwertig auftreten, wobei durch Aneinanderkettung von zwei solchen Atomen mit je einer Valenz ein sechswertiges Doppelatom entstanden sei, und schrieb z. B.



Die Monoxyde (Oxydule) sind kräftige Basen, während die Sesquioxyde (Oxyde) schwache Basen sind und sich mit Ausnahme des Eisenoxydes wie Superoxyde verhalten.

3. Mangan und Eisen treten ferner auch als sechswertige einfache Atome säurebildend auf, Mangan außerdem noch als vier- und siebenwertiges einfaches Atom.

1. Mangan.

Atomgewicht 54,8 = Mn.

Vorkommen. Hauptsächlich als Pyrolusit oder Braunstein (MnO_2), als Braunit (Mn_2O_3), als Man-

ganit (MnO.OH), als Hausmannit (Mn_3O_4), seltener als Braun- oder Manganspat (MnCO_3) und Manganblende (MnS); gediegen nur in Meteorsteinen.

Darstellung. Durch Glühen der Manganoxyde mit Kohle oder des entwässerten Manganchlorids mit Magnesium.

Eigenschaften. Grauweißes, sehr hartes und sprödes, schwer schmelzbares Metall vom spez. Gew. 7,4; es oxydiert sich rasch an feuchter Luft, zersetzt kochendes Wasser unter Wasserstoffentwicklung, löst sich leicht in allen Säuren zu Manganosalzen. Es wird weder vom Magneten angezogen, noch kann es magnetisch gemacht werden. Ein Gehalt an Mangan erteilt den Eisensorten technisch wertvolle Eigenschaften.

a. Verbindungen des Mangans.

Zweiwertig bildet Mangan die Mangan- oder Manganoxydulverbindungen, dreiwertig die Mangani- oder Manganoxydverbindungen, sechswertig die Mangansäureverbindungen, siebenwertig die Übermangansäureverbindungen.

a. Manganverbindungen.

Manganmonoxyd, Manganoxydul, MnO , entsteht beim Erhitzen von Mangankarbonat unter Luftausschluss oder durch Erhitzen aller anderen Oxyde des Mangans im Wasserstoffstrom und ist ein grünes Pulver, leicht löslich in Säuren, das sich an der Luft rasch zu braunem Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 , oxydiert.

Manganhydroxyd, Mn(OH)_2 , entsteht beim Versetzen einer Manganosalzlösung mit Natronlauge als ein weißer Niederschlag, der sich an der Luft rasch zu braunem Manganhydroxyd oxydiert.

Manganosulfid, MnS , kommt als Manganblende in schwarzen Würfeln vor und wird durch Versetzen einer Manganosalzlösung mit Ammoniumsulfid als fleischfarbener Niederschlag erhalten, der sich an der Luft rasch unter Braunfärbung oxydiert.

Manganochlorid, MnCl_2 , bildet mit $4\text{H}_2\text{O}$ hellrote an der Luft zerfließliche, kristallinische Massen, welche sich beim Erhitzen zersetzen. Die bei der Chlorgewinnung erhaltene Lösung von MnCl_2 (S. 96) wird mit Ätzkalk gemengt und Luft hindurchgepresst, wobei sich sog. Calciummanganit, CaO.MnO_2 , abscheidet, welches wieder, wie MnO_2 , zur Chlorbereitung dient: $\text{MnCl}_2 + 2\text{CaO} + \text{O} = \text{CaO.MnO}_2 + \text{CaCl}_2$. (WELDON'S Prozefs.)

Manganosulfat, MnSO_4 , Manganum sulfuricum, kristallisiert unter 6° mit 7 Mol. Wasser in hellroten monoklinen Prismen (isomorph dem Ferro- und Kobaltsulfat etc.); bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Mol. Wasser in triklinen Prismen (isomorph dem Cuprisulfat); ein Molekül des Kristallwassers entweicht erst bei höherer Temperatur wie die anderen; mit den Alkalisulfaten bildet

$\text{MnO}_2 + \frac{1}{2}\text{SO}_2 =$
 $\text{MnSO}_4 + \frac{1}{2}\text{O} + \text{O}$

es Doppelsalze, analog konstituiert und isomorph dem betreffenden Magnesiumsalze etc., z. B. $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Manganokarbonat, MnCO_3 , findet sich als Manganspat in rosenroten Kristallen, isomorph dem Kalkspat und Eisenspat.

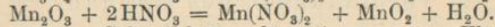
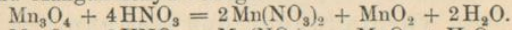
β. Manganverbindungen.

Die Manganisalze sind sehr unbeständig und werden schon durch Wasser oder beim Erhitzen zersetzt.

Manganioxyd, Mn_2O_3 , findet sich als Braunit in schwarzbraunen Kristallen und wird durch vorsichtiges Erhitzen der Oxyde und Hydroxyde des Mangans an der Luft als ein schwarzes Pulver erhalten. Wird Manganioxyd oder irgend ein anderes Oxyd des Mangans an der Luft stark geglüht, so bildet sich braunrotes

Manganoxyduloxyd, $\text{Mn}_3\text{O}_4 = (\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3)$, welches in braunen glänzenden Kristallen als Hausmannit vorkommt.

Beide Oxyde werden von heisser Salpetersäure zu Manganonitrat und Manganedioxyd zerlegt:



Konz. kalte Schwefelsäure löst sie zu roten Flüssigkeiten, welche Gemische von Mangan- und Manganisulfat enthalten; gegen heisse Schwefelsäure und Salzsäure verhalten sie sich wie Manganedioxyd. (Siehe unten.)

Manganhydroxyd, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, entsteht beim Stehen des Manganhydroxyds an der Luft als bräunlichschwarzes Pulver, das sich gegen Säuren wie Manganioxyd verhält.

Das Hydrat $\text{MnO}(\text{OH})$ kommt als Manganit vor.

Manganichlorid, MnCl_2 , ist nicht isoliert. Löst man Manganhydroxyd oder Manganioxyd in Salzsäure, so bildet sich Manganichlorid, das sich beim Erwärmen sofort unter Chlorentwicklung zu Manganchlorid zu zersetzen beginnt: $\text{MnCl}_3 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}$.

Manganisulfat, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von Mangansuperoxyd mit konz. Schwefelsäure auf 140° als amorphes dunkelgrünes Pulver, das bei 160° in $2\text{MnSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ zerfällt; mit Kaliumsulfat bildet es Manganalaun (S. 228); an der Luft scheidet es bald, rascher mit Wasser, Manganhydroxyd ab; ebenso wird Manganalaun durch Wasser zersetzt.

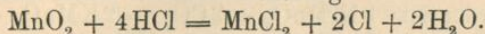
Manganikarbonat, $\text{Mn}_2(\text{CO}_3)_3$, ist nicht bekannt.

γ. Höhere Manganverbindungen.

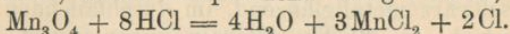
Manganedioxyd, Mangansuperoxyd, MnO_2 (Mangan hyperoxydatum), findet sich in harten, grauen, rhombischen Kristallen, sowie in weichen, strahligen Massen als Pyrolusit oder Braunstein; beim starken Glühen giebt es $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffs ab und geht in braunes Oxyduloxyd über: $3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{O}$; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure löst es sich zu Manganosulfat, und die Hälfte des Sauerstoffs wird frei;

$3\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{KOH} = 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ (Methode zur Darstellung von Sauerstoff); in Salpetersäure oder verd. Schwefelsäure ist es unlöslich; in erwärmter Salzsäure löst es sich unter Chlorentwicklung:



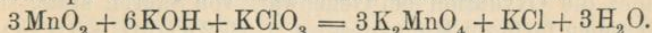
Sauerstoffärmere Manganverbindungen, z. B. Braunit, Hausmannit, liefern entsprechend weniger Chlor, z. B.



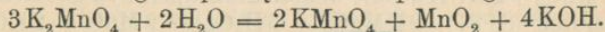
(Regenerierung von bei der Chlorbereitung erhaltenem MnCl_2 zu MnO_2 siehe bei Manganochlorid.)

Mangansäure, H_2MnO_4 , ist frei nicht bekannt.

Kaliummanganat, K_2MnO_4 , entsteht durch Schmelzen von Mangansuperoxyd mit Kalihydrat und einem Oxydationsmittel (Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat), oder durch Schmelzen von Kaliumpermanganat mit KOH, als grüne in wenig Wasser unzersetzt lösliche Masse; aus der Lösung scheidet es sich beim Verdunsten unter der Luftpumpe in schwarzgrünen rhombischen Kristallen ab, isomorph dem Kaliumsulfat und Kaliumchromat.



Die grüne Lösung des Salzes wird durch viel Wasser oder durch Säuren, ja selbst beim Stehen an der Luft prächtig purpurrot, indem sich unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxyd Kaliumpermanganat bildet:



Wegen dieser Farbenveränderung nannte man früher das Kaliummanganat Chamäleon minerale.

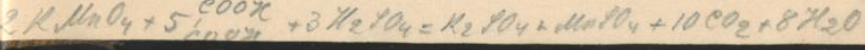
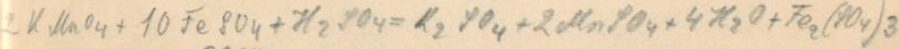
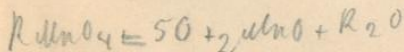
Manganheptoxyd, Übermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 , entsteht beim langsamen Eintragen von Kaliumpermanganat in kalte konz. Schwefelsäure in dunkelgrünen, öligen Tropfen: $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, welche beim raschen Erhitzen unter Explosion, beim ruhigen Stehen allmählich in $2\text{MnO}_2 + 3\text{O}$ zerfallen. Es wirkt heftig oxydierend, Papier, Alkohol etc. entzünden sich in Berührung mit demselben.

Übermangansäure, HMnO_4 . Zersetzt man Baryumpermanganat mit der erforderlichen Menge verd. Schwefelsäure, so erhält man eine wässrige tiefrote Lösung der freien Übermangansäure, welche sich schon am Lichte oder beim Erwärmen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt: $2\text{HMnO}_4 = \text{H}_2\text{O} + 3\text{O} + 2\text{MnO}_2$.

Zinkpermanganat, $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, Zincum permanganicum, bildet schwarze, dem Kaliumpermanganat ganz ähnliche, leicht zerfließliche Kristalle.

$\text{Mn} \equiv \text{O}_2$
 $\text{Mn} \equiv \text{O}_2$
 $\text{Mn} \equiv \text{O}_2$

$\text{Mn} \equiv \text{O}_2$
 $\text{Mn} \equiv \text{O}_2$



Kaliumpermanganat, KMnO_4 , *Kalium permanganicum, erhält man durch Einwirkung von viel Wasser (siehe oben), Säuren oder Chlor, gewöhnlich aber von Kohlendioxyd auf Kaliummanganatlösung, bis dieselbe rot geworden ist: $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$; beim Verdunsten dieser Flüssigkeit kristallisiert es in großen rhombischen Prismen, im auffallenden Lichte schwarz metallglänzend, im durchfallenden Lichte tiefpurpurrot, in 20 Th. Wasser purpurfarben löslich, beim Erhitzen sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzend: $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$.

Manganate und Permanganate geben leicht einen Teil ihres Sauerstoffs an oxydierbare Körper ab und dienen daher als kräftige Oxydations- sowie als Desinfektionsmittel; aus Salzsäure machen sie Chlor frei, Schwefeldioxyd oxydieren sie zu Schwefelsäure, Ferrosalze bei Gegenwart freier Säure zu Ferrisalzen, Oxalsäure zu Kohlensäure etc.; die meisten organischen Stoffe werden von ihnen bis zu Kohlensäure und Wasser oxydiert; findet die Oxydation bei Gegenwart von Säuren statt, so entstehen farblose Manganosalze, z. B. $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}$; findet die Oxydation in neutraler oder alkalischer Lösung statt, so werden Oxyde des Mangans abgeschieden, z. B. $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 3\text{O}$; Wasserstoffsperoxyd entwickelt Sauerstoff (S. 81): $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{MnO} + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O} + 10\text{O}$. Viele leicht entzündliche Stoffe verpuffen beim Zusammenreiben oder Erhitzen mit den trockenen Salzen. Verhalten gegen Schwefelsäure siehe bei Manganheptoxyd.

b. Erkennung der Manganverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz in der äußeren Lötrohrflamme geschmolzen geben sie amethystrote Perlen.
2. Mit Soda und Salpeter (auf Platinblech) erhitzt, geben sie blaugrüne Schmelzen von Natriummanganat.
3. Schwefelammonium fällt fleischrotes Mangansulfid (auch aus den Manganisalzen, Manganaten und Permanganaten), z. B. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4(\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{K}_2\text{S} + \text{MnS} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} + 8\text{NH}_3$.

2. Eisen oder Ferrum.

Atomgewicht 55,9 = Fe.

Vorkommen. Eisen, nach dem Sauerstoff, Silicium, Aluminium das verbreitetste Element, findet sich gediegen nur im Meteoreisen, gebunden bildet es viele oft in mächtigen Lagern vorkommende Mineralien; z. B. findet sich

Ferrosferrioxyd, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, in schwarzen regulären Kristallen als Magneteisenstein.

Ferrioxyd, Fe_2O_3 , in verschiedenen Varietäten als Roteisenstein, Eisenglanz, roter Glaskopf, Blutstein; mit Thon als roter Thoneisenstein und Rötel.

Ferrioxyd-hydroxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3$, als Brauneisenstein; gemengt mit Phosphaten und Silikaten des Eisens als Raseneisenstein.

Eisenbisulfid, FeS_2 , in gelben, metallglänzenden, regulären Kristallen als Eisenkies (Schwefelkies, Pyrit), in gelben rhombischen Kristallen als Markasit.

Ferrosferri-sulfid, $6\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{S}_3$, als Magnetkies in bronzegelben, magnetischen Kristallen.

Ferroskarbonat, FeCO_3 , als Spateisenstein in gelbgrauen Rhomboedern.

Ferner finden sich Eisensilikate in den meisten Felsarten, durch deren Verwitterung sie in die Ackererde gelangen. Eisen ist in geringer Menge im Meer-, Quell- und Flußwasser enthalten und bildet einen unentbehrlichen Bestandteil des Chlorophylls und Blutfarbstoffs.

Darstellung des technischen Eisens. Vorwiegend werden Eisenoxyde und -karbonate zur Gewinnung des Eisens verwendet, indem man dieselben durch Erhitzen mit Kohle reduziert, seltener die Schwefelverbindungen, welche erst durch Rösten von ihrem Schwefelgehalt befreit und in Eisenoxyd übergeführt werden müssen (S. 91).

Das zu technischen Zwecken erzeugte Eisen enthält noch andere Elemente, namentlich aber stets Kohlenstoff, von welchem bis zu 5 Proz. aufgenommen werden können; dieser ist dem Eisen in der Form von Graphit mechanisch beigemischt oder als Eisenkarbid (S. 153) mit dem Eisen legiert; nach der Menge desselben und den sich hieraus ergebenden Eigenschaften unterschied man bisher:

1. Roheisen, 2,3—5 Proz. Kohlenstoff enthaltend, leicht schmelzbar, nicht schmiedbar.

a. Weißes Roheisen. b. graues Roheisen.

2. Schmiedbares Eisen, 0,1—1,6 Proz. Kohlenstoff enthaltend, schwer schmelzbar, schmiedbar.

a. Stahl, 0,6—1,6 Proz. Kohlenstoff enthaltend, härtbar.

b. Schmiedeeisen, unter 0,5 Proz. Kohlenstoff enthaltend, nicht härtbar.

Da neuerdings härtbare Eisensorten mit ganz geringem Kohlenstoffgehalt durch Zusatz von größeren Mengen Mangan, Chrom, Wolfram oder Silicium erhalten werden, so ist die Unterscheidung von Stahl und Schmiedeeisen nach deren Kohlenstoffgehalt nicht mehr haltbar; man unterscheidet daher jetzt die schmiedbaren Eisensorten nach dem Zustande, in welchem sie sich bei der Beendigung ihrer Darstellung befinden, als

1. Schweißschmiedeeisen und Schweißstahl. Beide befinden sich vor dem Erkalten in teigartigem Zustande, weil sie schlackenhaltig sind.

2. Flussschmiedeeisen und Flusstahl. Beide befinden sich vor dem Erkalten im geschmolzenen Zustande, weil sie schlackenfrei sind.

Roheisen ist das Material für die Darstellung aller anderen Eisensorten. Eisen mit 1,6—2,3 Proz. Kohlenstoff findet keine technische Verwendung.

1. *Darstellung des Roheisens.* Die Erze werden zuerst geröstet, um sie aufzulockern, wobei Spateisenstein und Brauneisenstein in Oxyde übergehen; dann werden sie mit Koks und dem sogenannten Zuschlage gemischt und in den zum Teil schon mit glühenden Koks gefüllten Hochofen (welcher bis 15 Meter hoch ist) geschüttet. Die Eisenerze enthalten fast stets Thon und Sand, welche beide unsmelzbar sind und eine Vereinigung der geschmolzenen Eisenteilchen verhindern würden. Man setzt daher vor dem Ausschmelzen des Eisens den Erzen Körper zu (den Zuschlag), welche sich mit den Beimischungen zu einem leichtflüssigen Silikate (der Schlacke) verbinden.

Dieser sogenannte Zuschlag besteht bei silikatarmen Erzen aus Sand oder Thon, bei silikatreichen Erzen aus Kalkstein. Die Schlacke bewirkt also ein Zusammenfließen der geschmolzenen Eisenteilchen, löst die fremden Bestandteile des Eisens auf und schützt das gebildete Roheisen vor der oxydierenden Wirkung der Gebläseluft; da nämlich die Eisenerze erst bei sehr hoher Temperatur reduziert werden, so muß eine lebhafte Verbrennung

durch einen starken Luftzug unterhalten werden, was durch ein im unteren Teile des Ofens mündendes Gebläse geschieht.

In dem Maße, in welchem die Koks verbrennen und Erze und Zuschlag schmelzen, sinkt die Füllung allmählich nieder und wird durch fortwährendes Nachfüllen ergänzt, so daß ein Hochofen mehrere Jahre im Betriebe bleibt. Das geschmolzene Eisen sammelt sich am Boden des Ofens an; auf dem Eisen schwimmen die geschmolzenen Schlacken, welche durch eine seitliche Öffnung abfließen. Sobald das geschmolzene Eisen bis zur Höhe der Schlackenöffnung gestiegen ist, wird es durch eine tiefer liegende Öffnung abgelassen und in Sandformen geleitet.

Chemischer Vorgang beim Hochofenprozefs. Im oberen Teile des Ofens (der Vorwärmzone) wird die Beschickung vorgewärmt und getrocknet. Im nächsten Teile (der Reduktionszone), welcher erweitert ist, wird das Eisenoxyd durch das in den unteren brennenden Schichten erzeugte Kohlenoxyd zu einer schwammigen Masse von metallischem Eisen reduziert: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$. Im unteren Teile des Ofens, wo die Verbrennung durch die eintretende Gebläseluft sehr energisch ist, verbrennen die Koks zu Kohlendioxyd, welches aber, indem es durch die höher liegenden, glühenden Kohlschichten streicht, zu Kohlenoxyd reduziert wird: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

Die Temperatur ist in der Reduktionszone noch nicht hoch genug, um das Eisen zu schmelzen; dasselbe sinkt mit dem Zuschlage in den heißeren Teil des Ofens hinab und verbindet sich hier mit dem Kohlenstoff, wodurch das leichter schmelzbare Roheisen entsteht (Kohlungszone). Hierauf gelangt das jetzt erweichte Gemenge von Roheisen und Zuschlag in den noch heißeren Teil des Ofens, wo es schmilzt (Schmelzzone) und sich aus dem Zuschlag und den noch vorhandenen Oxyden ein schmelzbares Silikat (die Schlacke) bildet, welche beim Passieren der heißesten Stelle des Ofens, wo die Gebläseluft eintritt (Verbrennungs- oder Oxydationszone), das Eisen umhüllt und es vor Oxydation schützt. Unterhalb der Gebläseöffnung sammelt sich das Eisen am Boden des Ofens an und die oben schwimmende Schlacke schützt es auch hier vor Oxydation.

2. Darstellung des Schweiß- und Flußschmiedeeisens. a. Durch Herdfrischen oder Flammofenfrischen (Puddeln) erhält man Schweißschmiedeeisen. Roheisen wird in offenen Herden (Frischprozefs) oder in Flammenöfen unter Umrühren (to puddle, umrühren, daher Puddelprozefs) geschmolzen und einem Luftstrom ausgesetzt; hierbei verbrennt fast aller Kohlenstoff zu CO_2 ; Phosphor, Schwefel, Silicium, welche stets in geringer Menge im Roheisen sind, verbrennen gleichfalls zu Oxyden, und auch die Oberfläche des geschmolzenen Eisens wird oxydiert; das entstandene Siliciumdioxyd vereinigt sich mit dem gebildeten Ferrioxyd zu einer Schlacke. Die nun aus schwerflüssigen Körnern von Schmiedeeisen und Schlacke bestehende, zusammengeschweißte Masse (sog. Luppe) wird glühend ausgehämert oder ausgewalzt,

wodurch die Schlackenteile ausgepresst werden, und in Stab- oder Blechform gebracht.

b. Durch Windfrischen (Bessemern) erhält man Flussschmiedeeisen. Geschmolzenes Roheisen wird in große birnförmige Gefäße (Konverter) gefüllt und durch dieselben vom Boden auskomprimierte Luft geblasen, wobei Kohlenstoff, Silicium etc. vollständig verbrennen mit einer zuerst kleinen, dann mächtigen, dann wieder kleinen Flamme; auf diese Art kann man 6000 kg Roheisen in 20 bis 30 Minuten in Schmiedeeisen verwandeln. Sobald aller Kohlenstoff verbrannt ist (was durch den Spektralapparat am Verschwinden der grünen Linien des Kohlenstoffs zu erkennen ist), wird das Gebläse abgestellt und das infolge der energischen Oxydationsvorgänge geschmolzene, schlackenfreie Schmiedeeisen durch Neigen der Birne ausgegossen.

Beim Bessemerprozess verbrennt der Phosphor nicht, sondern bleibt im Eisen, dasselbe brüchig machend; wird aber der Konverter mit Ziegeln aus magnesiashaltigem Kalkstein ausgefüttert, so wird durch den Einfluss dieser Basen aller Phosphor in Calciumphosphat verwandelt und sammelt sich in der Schlacke an (Thomas-Gilchrist- oder basischer Prozess). Diese sog. Thomasschlacke enthält bis 50% Calciumphosphat und dient sehr fein gemahlen als „Thomasphosphatmehl“ als wertvolles Düngemittel.

3. *Darstellung des Schweiß- und Flußstahls.* a. Durch Windfrischen (oben b.), indem man das Gebläse bereits abstellt, sobald die Flamme am mächtigsten geworden ist (schwed. Verfahren), oder indem man das in der Birne erzeugte Schmiedeeisen mit der entsprechenden Menge Roheisen versetzt und den Wind noch einen Augenblick zum Verschmelzen der Mischung durchgehen läßt (engl. Verfahren), erhält man Flußstahl (Bessemerstahl).

b. Durch den Siemens-Martinprozess, Zusammenschmelzen von Roh- und Schmiedeeisen in besonders konstruierten Öfen mit sehr hoher Temperatur, erhält man gleichfalls Flußstahl.

c. Durch Kohlung. Stäbe von Schmiedeeisen werden in Kohlenpulver eingehüllt in luftdicht verschlossenen Thonkästen geblüht, wobei sich Kohlenstoff mit dem Eisen verbindet; dieser Schweißstahl (Kohlungs- oder Zementstahl) enthält in den äußeren Schichten mehr Kohlenstoff als in den inneren; um denselben gleichförmig zu machen, wird er öfters umgeschweifst (Gerbstahl) oder umgeschmolzen (Gußstahl).

d. Durch Herdfrischen oder Puddeln, ähnlich wie beim Darstellen des Schmiedeeisens, jedoch durch weniger weitgehende Entkohlung, erhält man ebenfalls Schweißstahl.

Eigenschaften des technischen Eisens. Dasselbe ist an trockener Luft unveränderlich; an feuchter Luft bedeckt es sich rasch mit Rost, d. h. einer Schicht von Ferrihydroxyd; beim Erhitzen an der Luft überzieht es sich mit einer Schicht von schwarzem Ferroferrioxyd

(Hammerschlag); fein gepulvert zersetzt es schon siedendes Wasser unter Wasserstoffentwicklung. In verd. Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwicklung zu Ferrosalz auf, in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Ferrisulfat, in heißer konz. Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung zu Ferrinitrat. Taucht man Eisen in kalte, sehr konz. Salpetersäure, und wäscht es ab, so wird es nicht mehr von Salpetersäure angegriffen und fällt nicht mehr Kupfer aus dessen Salzlösungen; diese Passivität des Eisens genannte Veränderung beruht jedenfalls darauf, daß sich das Eisen an seiner Oberfläche mit Ferrooxyd bedeckt.

1. Fluß- und Schweißschmiedeeisen ist hellgrau, bei Rotglut leicht auszuwalzen, schweißbar und hämmerbar; es läßt sich nicht härten, schmilzt bei etwa 1500° und ist von allen Eisensorten am weichsten. Bei einem Kohlenstoffgehalte bis zu 0,3 Proz. hat es ein faseriges, bei höherem Gehalt ein feinkörnig kristallinisches Gefüge. Faseriges Schmiedeeisen ist widerstandsfähiger gegen Bruch und daher geschätzter. Ferrum pulveratum ist fein gepulvertes Schmiedeeisen.

2. Fluß- und Schweißstahl ist hellgrau, leicht auszuwalzen, schweißbar und hämmerbar, von sehr feinkörnigem, durchaus nicht faserigen Gefüge, weniger zähe als Stabeisen, aber leichter schmelzend (bei etwa 1400°) und schwerer rostend; Hauptunterschied vom Schmiedeeisen ist seine Härbarkeit.

Läßt man geschmolzenen Stahl langsam abkühlen, so ist er biegsam und weicher als Roheisen; kühlt man ihn aber durch Eintauchen in Wasser rasch ab (Löschen), so wird er spröde und so hart, daß er Glas ritzt, und zwar nimmt seine Härte um so mehr zu, je höher er erhitzt war und je kälter die Abkühlungsflüssigkeit war. Da man durch bloßes Löschen den Härtegrad nicht in der Gewalt hat, so erhitzt man den gehärteten Stahl nochmals auf eine bestimmte Temperatur (Anlassen) und läßt ihn dann langsam abkühlen; beim Erhitzen färbt sich der Stahl zuerst blaßgelb, dann braun, violett, hellblau und schwarzblau, je nachdem er stärker erhitzt wurde. Die Gegenstände bleiben um so härter, je weniger hoch man sie nach dem Löschen erhitzt.

3. Roheisen enthält 2,3—5 Proz. Kohlenstoff, ist hart und spröde, ohne vorausgehende Erweichung schmelzend, daher nicht schweißbar und nicht

schmiedbar, aber die am leichtesten schmelzbare Eisensorte (je nach dem C-Gehalte zwischen 1050 und 1250°).

a. Graues Roheisen entsteht beim langsamen Abkühlen des Roheisens, wobei sich ein Teil des in ihm enthaltenen Kohlenstoffes als schwarze Graphitblättchen ausscheidet und dem Eisen die dunkelgraue Farbe erteilt. Es ist wenig hart und spröde und zieht sich beim Erkalten gleichmäßig zusammen, weshalb es als Gufseisen zur Herstellung von Gufswaren dient.

b. Weißes Roheisen entsteht bei rascher Abkühlung des Roheisens, wobei der Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden bleibt. Es ist sehr hart und spröde und zieht sich beim Erkalten unregelmäßig zusammen, ist daher zum Gießen unbrauchbar und dient nur zur Fabrikation von Stahl und Schmiedeeisen.

Mit 5—25% Mangangehalt heißt es Spiegeleisen.

Darstellung des reinen Eisens. Dasselbe findet keine technische Verwendung; man erhält es durch Erhitzen von reinem Eisenoxyd im Wasserstoffstrom als graues, glanzloses Pulver, das an der Luft von selbst erglüht und zu Ferrioxyd verbrennt (sog. pyrophorisches Eisen); nimmt man diese Reduktion bei sehr hoher Temperatur vor, so entzündet es sich nicht mehr (*Ferrum reductum, Ferr. Hydrogenio reductum).

In zusammenhängenden Massen erhält man es beim Schmelzen von reinem Schmiedeeisen (Klavierdraht) mit Eisenoxyd in einem verschlossenen Tiegel, wobei das Eisenoxyd alle Verunreinigungen aufnimmt.

Eigenschaften des reinen Eisens. Es hat fast silberweiße Farbe, ist noch weicher und noch schwerer schmelzbar als Schmiedeeisen, wie dieses hämmerbar und schweißbar, aber weniger zähe; sein spez. Gew. ist 7,8; es wird vom Magnete angezogen und selbst magnetisch, verliert aber seinen Magnetismus, sobald man den Magnet entfernt; Stahl hingegen kann durch Bestreichen mit einem Magnete selbst in einen dauerhaften Magnet verwandelt werden. Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit denen des technischen Eisens (S. 258) überein.

a. Verbindungen des Eisens.

Zweiwertig bildet Eisen die Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen, welche große Ähnlichkeit mit denen der Magnesiumgruppe zeigen. Die Salze dieser Reihe sind weiß oder grün.

Dreiwertig bildet Eisen die Ferri- oder Eisenoxydverbindungen, welche im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen

des Mangans, Kobalts und Nickels sehr beständig sind und sich im Verhalten den Aluminium- und Chromsalzen anschließen. Die Salze dieser Reihe sind braun oder gelb.

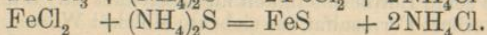
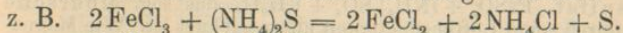
Sechswertig bildet Eisen die Eisensäure, welche wie die Mangansäure nur in ihren Verbindungen bekannt ist.

a. Ferroverbindungen.

Ferrosoxyd, Eisenoxydul, FeO , erhält man als sehr unbeständiges, schwarzes Pulver, wenn man Wasserstoff oder CO über auf 300° erhitztes Ferrioxyd leitet.

Ferrihydroxyd, Fe(OH)_2 , Eisenoxydulhydrat, entsteht durch Fällen von Ferrosalzlösungen mit Natron- oder Kalilauge als ein weißgrüner Niederschlag, der sich bei Luftzutritt rasch zu braunem Ferrihydroxyd oxydiert.

Ferrosulfid, FeS , Eisensulfür, erhält man durch Erhitzen von Eisen und Schwefel als eine kristallinische, metallglänzende, bronzefarbene, wasserunlösliche Masse, welche leicht schmilzt und sich in Säuren unter Entwicklung von H_2S löst: $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Befeuchtet man ein inniges Gemenge von Eisen- und Schwefelpulver mit Wasser, so findet die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Aus allen Eisensalzen fällt Ammoniumsulfid amorphes, schwarzes Ferrosulfid; Ferrisalze werden zuerst durch dasselbe zu Ferrosalzen unter Schwefelabscheidung reduziert:



Bei Luftzutritt oxydiert es sich in gelinder Hitze zum Teil zu Ferrosulfat; bei stärkerem Erhitzen bildet sich Schwefeldioxyd und Ferrioxyd: $2\text{FeS} + 7\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$.

Ferrichlorid, Eisenchlorür, FeCl_3 , Ferrum chloratum, erhält man beim Auflösen von Eisen in Salzsäure und Abdampfen bei Luftabschluss in hellgrünen, zerfließlichen Prismen, $\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, die nicht ohne Zersetzung wasserfrei gemacht werden können. Wasserfrei erhält man es in weißen, schmelzbaren, flüchtigen Blättchen beim Erhitzen von Eisen in Salzsäuregas.

Ferriiodid, Eisenjodür, FeJ_2 , Ferrum jodatum. Gepulvertes Eisen wird mit Wasser übergossen und die entsprechende Menge Jod zugesetzt, worauf man eine grünliche Lösung erhält, aus der sich beim Verdampfen $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ in blaugrünen, monoklinen Kristallen ausscheidet. An der Luft oxydiert es sich zu Eisenoxyd unter Jodabscheidung; diese Zersetzung wird durch Zusatz von Zucker sehr verlangsamt, daher man das Präparat in

den Apotheken mit Zucker verrieben (*Ferrum iodatum saccharatum*) oder in Lösung mit Zucker versetzt (**Sirupus Ferri iodati*) aufbewahrt. **Liquor Ferri iodati* ist eine stets frisch zu bereitende, wässrige Ferrojodidlösung (siehe oben), welche 50 Proz. FeJ_2 enthält.

Ferrosulfat, Eisenvitriol, grünen Vitriol, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, erhält man rein durch Lösen von Eisen in verd. Schwefelsäure und Abdampfen in hellgrünen, monoklinen Kristallen, welche an trockener Luft verwittern (S. 77), an feuchter Luft sich mit braunem, basischen Ferrisulfat überziehen; als kristallinisches Pulver (**Ferrum sulfuricum purum*) erhält man es durch Fällen der Lösung mit Alkohol. Im großen stellt man Ferrosulfat dar, indem man gerösteten Eisenkies, FeS_2 , angefeuchtet an der Luft liegen läßt, wobei er sich zu Ferrosulfat oxydiert; man laugt dann mit Wasser aus und läßt kristallisieren (**Ferrum sulfuricum crudum*); beim Rösten des Eisenkieses entweicht die Hälfte des Schwefels als Schwefeldioxyd und wird zu Schwefelsäure verarbeitet; ferner erhält man Ferrosulfat bei der Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege (S. 209). Es ist in 1,5 Tln. kalten Wassers löslich, unlöslich in Alkohol, beim Glühen an der Luft in Ferrioxyd übergehend (S. 94).

Mit den Alkalisulfaten bildet es den entsprechenden Magnesiumverbindungen isomorphe Doppelsalze, von denen Eisenammoniumsulfat, $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, das sog. Mohrsche Salz, durch seine Luftbeständigkeit ausgezeichnet ist. Wie Magnesiumsulfat verliert Ferrosulfat das siebente Molekül Wasser erst bei 280° ; bei Rotglut zerfällt es in Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und Eisenoxyd, $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3$. (S. 94).

**Ferrum sulfuricum siccum*, $2\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, erhält man als weißes Pulver durch Erhitzen von Ferrosulfat, bis es 35% an Wasser verliert und dann noch 15% Wasser enthält.

Ferrophosphat, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, findet sich mit $8\text{H}_2\text{O}$ als Vivianit in farblosen oder blauen, monoklinen Prismen, entsteht als weißer, in Essigsäure unlöslicher, in anderen Säuren löslicher Niederschlag beim Mischen einer Ferrosalzlösung mit Natriumphosphat; an der Luft oxydiert es sich rasch, wird graublau und bildet so das früher officinelle *Ferrum phosphoricum oxydulatum*.

Ferrokarbonat, FeCO_3 , findet sich als Spateisenstein in gelblichen, kristallinischen Massen oder in Romboedern, welche den Karbonaten des Calciums, Magnesiums, Zinks, Mangans isomorph sind. (Auch Nickelo- und Kobaltkarbonat sind bekannt und kristallisieren in mikroskopischen Romboedern.) Mit Thon gemengt bildet es als Thoneisenstein mächtige Lager. Man erhält es durch

Versetzen einer luftfreien Ferrosalzlösung mit Natriumkarbonat bei Luftausschluss als einen weißen Niederschlag, der an der Luft rasch in braunes Ferrihydroxyd übergeht; da Zuckerzusatz die Oxydation auf längere Zeit hindert, so ist ein Gemenge von 20 Th. Ferrokarbonat mit 80 Th. Zucker als *Ferrum carbonicum saccharatum officinell. In kohlensäurehaltigem Wasser ist Ferrokarbonat etwas löslich und findet sich so in den Stahlquellen.

β. Ferriverbindungen.

Ferrioxyd, Eisenoxyd, Fe_2O_3 , kommt vielfach in der Natur vor (S. 255). Man erhält es durch Glühen von Eisenvitriol (bei der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure, S. 94) oder Eisenhydroxyden als amorphes, rotbraunes, schwer in Säuren lösliches Pulver.

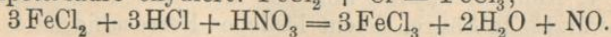
Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Eisenoxydhydrat, ist im Brauneisenstein enthalten und bildet sich als Rost beim Liegen des Eisens an feuchter Luft. Man erhält es beim Vermischen einer Ferrisalzlösung mit überschüssiger Kalilauge oder Ammoniak als rotbraunen, in Wasser unlöslichen, in Säuren leichtlöslichen Niederschlag, der beim vorsichtigen Erhitzen zu einer amorphen, körnigen Masse eintrocknet (Ferrum oxydatum fuscum). Frisch gefällt dient es als Gegengift bei Arsenvergiftungen (S. 142).

Mit Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, bildet es den sog. Eisenzucker, $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 7\text{H}_2\text{O}$, *Ferrum oxydatum saccharatum, welcher in Wasser leicht löslich ist.

*Sirupus Ferri oxydati ist eine Lösung von Eisenzucker in verdünntem Zuckersirup.

Flüssiges Eisenoxychlorid, Dialysierte Eisenoxydlösung, *Liquor Ferri oxychlorati, Ferrum hydrooxydatum dialysatum liquidum. Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich in Ferrichlorid auf; bringt man die Lösung in einen Dialysator (S. 38), so bleibt schliesslich in demselben eine Lösung von Eisenoxychlorid, $\text{FeCl}_3 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3$, als braunrote Flüssigkeit, in welcher das Chlor durch Silbernitrat nicht gefällt wird. Geringe Mengen von Alkalien, Alkalisalzen oder Schwefelsäure, sowie Aufkochen fällen das Ferrihydroxyd als rote Gallerte aus.

Ferrichlorid, Eisenchlorid, FeCl_3 , wird wasserfrei durch Erhitzen von Eisen im Chlorstrom in metallisch glänzenden, schwarzgrünen Blättchen erhalten. In Lösung erhält man es beim Auflösen von Ferrihydroxyd in Salzsäure, oder wenn man Eisen in Salzsäure löst und die erhaltene Ferrochloridlösung durch Chlor oder Salpetersäure oxydiert: $\text{FeCl}_2 + \text{Cl} = \text{FeCl}_3$;

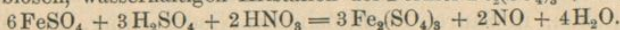


Nach dem Abdampfen dieser Lösung bis zum spez. Gew. 1,57 erstarrt dieselbe vollständig zu einer gelben, kristallinischen Masse, $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (*Ferrum sesquichloratum); dampft man weiter bis zur Sirupdicke ab, so scheiden sich beim Erkalten rotbraune Kristalle, der Formel $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, ab. Das Salz ist sehr zerfließlich, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

*Liquor Ferri sesquichlorati, Ferrum sesquichl. solutum, ist eine wässrige Lösung, 29% $\text{FeCl}_3 = 40\%$ Fe enthaltend.

*Tinctura Ferri chlorati aetherea, Spiritus Ferri sesquichl. aethereus, ist eine Lösung von 2,9 Tln. $\text{FeCl}_3 = 1$ Tl. Eisen in 100 Tln. Äther-Alkohol, welche dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, wodurch teilweise Reduktion zu Ferrochlorid stattfindet und das freie Chlor substituierend auf den Alkohol wirkt.

Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, erhält man durch Zusatz von Salpetersäure zu einer mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzten Lösung von Ferrosulfat und Abdampfen zur Sirupdicke in farblosen, wasserhaltigen Kristallen der Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$.

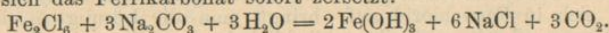


Ferriammoniumsulfat, $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, Ammoniak-eisenaun, Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum, bildet amethystfarbene, durchsichtige, wasserlösliche Oktaeder.

Ferriphosphat, $\text{FePO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, Ferrum phosphoricum oxydatum, ist ein weißes, in Mineralsäuren lösliches Pulver.

Ferripyrophosphat, $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, ist ein weißes, wasserunlösliches Pulver, mit Natriumpyrophosphat das wasserlösliche Ferrum et natrium pyrophosphoricum bildend.

Ferrikarbonat, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, ist nicht bekannt. Versetzt man Ferrisalzlösung mit Natriumkarbonat, so entsteht Ferrihydroxyd, da sich das Ferrikarbonat sofort zersetzt:



γ. Höhere Eisenverbindungen.

Eisensäure, H_2FeO_4 , ist wie Mangansäure frei unbekannt.

Kaliumferrat, eisensaures Kalium, K_2FeO_4 , erhält man durch Zusammenschmelzen von Eisen und Kaliumnitrat: $\text{Fe} + 2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{FeO}_4 + 2\text{NO}$; es bildet rote Prismen, isomorph dem Kaliumchromat und Kaliumsulfat, in Wasser mit roter Farbe löslich; durch viel Wasser, durch Säuren oder beim Stehen an der Luft entfärbt sich die Lösung unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Ferrihydroxyd: $2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{O}$.

b. Erkennung der Eisenverbindungen.

1. Ammoniumsulfid fällt aus allen Eisensalzlösungen schwarzes, in Säuren leicht lösliches Ferrosulfid (S. 261).

2. Ferrocyankalium erzeugt in Ferrosalzen weisse, rasch hellblau werdende Fällung, in Ferrisalzen sofort tiefblaue Fällung von Berlinerblau (siehe „Cyanverbindungen“).

3. Ferricyanikalium erzeugt in Ferrosalzen sofort tiefblaue Fällung von Turnbullsblau (siehe „Cyanverbindungen“); in Ferrisalzen bewirkt es keine Fällung, sondern nur rotbraune Färbung.

4. Gelöste Gerbsäure (siehe diese) erzeugt in Ferrosalzen keine Veränderung, in Ferrisalzen sofort einen blauschwarzen Niederschlag (Farbstoff der Galläpfeltinte).

5. Sulfoeyanikalium (siehe dieses) erzeugt in Ferrosalzen keine Veränderung, in Ferrisalzen eine blutrote Färbung von löslichem Sulfoeyanisen, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

2. Kobalt oder Cobaltum.

Atomgewicht 58,7 = Co.

Vorkommen. Nicht frei und nicht sehr verbreitet, besonders als Speiskobalt (CoAs_2), Glanzkobalt (CoS.As), Kobaltkies (Co_3S_4), Kobaltblüte, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Darstellung. In allen Kobalterzen ist Co teilweise durch isomorphes Ni, Fe, Mn vertreten, und geschieht die Trennung von diesen Metallen auf ähnliche, sehr umständliche Art wie bei der quantitativen Analyse. Man erhält hierbei schliesslich das Chlorür oder Oxydul des Kobalts, welche im Wasserstoffstrom, das Oxydul auch mit Kohle, reduziert werden. Die Reduktion mit Kohle wird derart ausgeführt, daß man Kobaltoxydul mit Mehl zu einem Teig knetet, diesen in kleine Würfel formt, welche getrocknet, zwischen Kohlenpulver in großen Tiegeln heftig geglüht, und als Würfelkobalt in den Handel gebracht werden.

Eigenschaften. Rötlichweisses, dehnbares, zähes, stark glänzendes Metall, vom spez. Gew. 8,9, welches so schwer schmelzbar wie Eisen ist und wie dieses vom Magnet angezogen wird, sowie vorübergehend magnetisch und auch passiv (S. 259) gemacht werden kann; an trockener und feuchter Luft verändert es sich nicht, Wasser zersetzt es bei Rotglut, von Salz- und Schwefelsäure wird es langsam, von Salpetersäure rasch gelöst.

a. Verbindungen des Kobalts.

1. Zweiwertig bildet Kobalt die Kobalto- oder Kobaltoxydulverbindungen. Diese verhalten sich den Magnesiumverbindungen ähnlich (S. 203 und 250) und sind sehr beständig. Die

Salze dieser Reihe sind meistens wasserhaltig rot, wasserfrei blau gefärbt und mit den entsprechenden Eisenverbindungen isomorph.

2. Dreiwertig bildet Kobalt die Kobalti- oder Kobaltoxydverbindungen. Die Salze dieser Reihe sind nicht isoliert, da Kobaltioxyd, in Säuren gelöst, beim Erwärmen unter Entwicklung von Sauerstoff, beziehungsweise von Chlor, Kobaltosalze bildet (S. 267).

α. Kobaltverbindungen.

Kobaltmonoxyd, Kobaltoxydul, CoO , durch Glühen des Kobaltohydroxyds oder Kobaltokarbonats bei Luftabschluss als grünlichbraunes, beständiges Pulver erhalten, giebt beim Erhitzen an der Luft schwarzes Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4 .

Kobaltohydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Ätzkali fällt aus Kobaltosalzen blaues, basisches Salz, welches beim Kochen in das rosenrote Kobaltohydroxyd, beim Stehen an der Luft in grünes Kobaltokobaltihydroxyd übergeht.

Kobaltsulfid, Kobaltsulfür, CoS , entsteht als schwarzer, in verdünnter Salzsäure unlöslicher Niederschlag, wenn eine Kobaltosalzlösung mit Ammoniumsulfid gefällt wird.

Kobaltosulfat, $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in monoklinen, braunroten Prismen und verhält sich wie die Sulfate der Magnesiumgruppe (S. 203). Auch wasserfrei hat es rote Farbe.

Kobaltchlorid, Kobaltchlorür, CoCl_2 , kristallisiert aus der wässrigen Lösung in roten, monoklinen Prismen, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, welche beim Erhitzen in das wasserfreie, blaue Salz übergehen. Mit der blafsroten Lösung geschriebene Worte kann man erst beim Erwärmen lesen, da dann die vorher kaum sichtbare rosafarbene Schrift blau wird (Sympathetische Tinte, Barometerblumen).

Kobaltonitrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, zeigt die Farbe und das Verhalten des Chlorids. Findet Anwendung bei der Lötrohranalyse.

Kobaltosilikat bildet einen Bestandteil der blauen Gläser. Die Smalte genannte blaue Farbe ist Kalium- und Kobaltosilikat und wird dargestellt, indem man Kobalterz mit Sand und Pottasche schmilzt und die blaue, glasartige Schlacke pulvert.

Kobaltoaluminat. THENARDS Blau, Kobaltultramarin, $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, entsteht beim Glühen von Thonerde mit Kobaltosalzen.

Rinmanns Grün, grüner Zinnober, $\text{ZnO} \cdot \text{CoO}$, wird durch Glühen von Zinkoxyd mit Kobaltsalzen erhalten (S. 207).

β. Kobaltverbindungen.

Kobaltioxyd, Kobaltsesquioxyd, Co_2O_3 , wird durch schwaches Glühen von Kobaltonitrat als schwarzbraunes Pulver erhalten, das beim stärkeren Erhitzen, wie das Monoxyd, in schwarzes

Kobaltoxydoxydul, Co_3O_4 , = $(\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3)$, übergeht.

Kobaltihydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_2$, entsteht, wenn zu in Wasser suspendiertem Kobaltohydroxyd Chlor geleitet wird, als braunschwarzes Pulver: $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$. In Säuren löst sich Kobaltioxyd und Kobaltihydroxyd bei guter Abkühlung mit braungelber Farbe; die so erhaltenen Kobaltisalze

lassen sich aber nicht isolieren, da sie sich bald zu zersetzen beginnen und entweder unter Sauerstoffentwicklung, oder wie das Chlorid unter Chlorentwicklung, in Kobaltosalze übergehen. Selbst bei geringer Erwärmung findet dieser Zerfall sofort statt.

Kobaltisalze. Kobaltioxyd und Kobaltihydroxyd verhalten sich wie Superoxyde, bilden daher keine entsprechenden einfachen Salze, hingegen sind eigentümliche beständige Verbindungen mit Ammoniak, die Kobaltaminsalze, bekannt, z. B. $\text{CoCl}_3 + 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (siehe unten 5), ferner einige beständige Doppelsalze, z. B.

Kaliumkobaltinitrit, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 + 6\text{KNO}_2$, welches sich als gelber Niederschlag abscheidet, wenn man eine Kobaltosalzlösung mit Essigsäure und Kaliumnitrit versetzt. Es dient zur Trennung von Kobalt und Nickel, weil letzteres keine entsprechende, unlösliche Verbindung bildet, sowie zum Nachweise von Kaliumverbindungen. Es ist die charakteristische Verbindung des Kobalts und wird als Farbe unter dem Namen Kobaltgelb gebraucht.

b. Erkennung der Kobaltverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz zusammengeschmolzen geben sie schön blaugefärbte, glasartige Massen.

2. Ammoniumsulfid fällt schwarzes, in verd. Salzsäure unlösliches Kobaltosulfid. (Alle anderen nur durch Ammoniumsulfid fällbaren Metalle, ausgenommen Nickel, bilden in verd. Salzsäure lösliche Sulfide.)

3. Kaliumnitrat fällt aus mit Essigsäure versetzten Kobaltosalzlösungen gelbes Kaliumkobaltinitrit (siehe oben).

4. Alkalilauge fällt blaue, basische Kobaltosalze (siehe $\text{Co}(\text{OH})_2$).

5. Ammoniak fällt blaue, basische Kobaltosalze, löslich im Überschusse des Ammoniaks mit brauner Farbe, welche an der Luft allmählich rot wird. Hierbei entstehen Kobaltverbindungen mit Ammoniak (z. B. $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$), welche Kobaltaminsalze heißen.

3. Nickel.

Atomgewicht 58,9 = Ni.

Vorkommen. In den Kobalterzen (S. 265); ferner als Kupfernichel (NiAs), Nickelglanz (NiAsS), Nickelkies (NiS), in welchen Erzen Ni teilweise durch Co ersetzt ist. Fast kobaltfrei ist der Garnierit, ein Nickelmagnesiumsilikat aus Neukaledonien.

Darstellung. Aus dem Nickeloxydul oder Nickelchlorür durch Reduktion analog dem Kobaltmetall.

Eigenschaften. Silberweißes, dehnbares, zähes Metall, geschmolzen vom spez. Gewicht 8,8, an der Luft beständig, bei Rotglut Wasser zersetzend, langsam in Salz- und Schwefelsäure, rasch in Salpetersäure löslich. Wird vom Magnet angezogen und kann, wie Eisen, magnetisch sowie passiv gemacht werden. Dient wegen seiner Silberfarbe und Beständigkeit zum Überziehen anderer Metalle (Vernickelung).

a. Legierungen des Nickels (siehe S. 210).

b. Verbindungen des Nickels.

Dieselben entsprechen in ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten denen des Kobalts und werden wie diese erhalten.

α. Nickelverbindungen.

Nickelooxyd, NiO, bildet ein graues Pulver.

Nickelhydroxyd, Ni(OH)₂, wird aus Nickelsalzen durch Alkalihydroxyd als grüner, im Gegensatz zu Co(OH)₂ luftbeständiger, Niederschlag erhalten, löslich in NH₃ mit blauer Farbe zu NiO + NH₃.

Nickelosulfid, NiS, ist wie CoS in verd. HCl unlöslich.

Nickelosalze sind wasserfrei gelb, wasserhaltig grün.

β. Nickelverbindungen.

Nickelhydroxyd, Ni(OH)₂, **Nickelioxyd**, Ni₂O₃, entstehen und verhalten sich wie die analogen Kobaltverbindungen.

Nickelisalze sind selbst nicht in Lösung bekannt, da sowohl Nickelioxyd wie Nickelhydroxyd sich schon in der Kälte in Säuren unter Sauerstoff- resp. Chlorentwicklung zu Nickel-Salzen lösen, also sich wie Superoxyde verhalten (siehe Kobaltisalze).

c. Erkennung der Nickelverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz zusammengeschmolzen, geben sie dunkelrotes, beim Erkalten blafsgelbes Glas.
2. Alkalilauge fällt grünes Nickelhydroxyd, Ni(OH)₂.
3. Ammoniak fällt nur teilweise grünes Nickelhydroxyd, löslich im Überschusse des Ammoniaks mit blauer Farbe.
4. Gegen Ammoniumsulfid verhalten sie sich wie die Kobaltsalze; von Kaliumnitrit werden sie nicht gefällt.

Gruppe des Goldes.

Gold. Platin. Iridium.

Osmium. Palladium. Rhodium. Ruthenium.

Diese Metalle werden von Salpetersäure (Ausnahme Palladium und Osmium), nicht angegriffen und nur von Königswasser

oder anderen chlorhaltigen Flüssigkeiten aufgelöst. Sie zersetzen Wasser auch bei höherer Temperatur nicht und werden schon aus ihren sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt. Ihre Oxyde zerfallen beim Glühen in Metall und Sauerstoff (Ausnahme Ruthenium und Osmium), weshalb man sie edle Metalle nennt. (S. 169). Sie schliessen sich der Eisengruppe an, indem sie, mit Ausnahme des Goldes, den Kobaltaminsalzen (S. 267) analoge Verbindungen bilden; einige bilden auch den Cyaniden des Eisens und den Manganaten analoge Verbindungen. (Vergleiche die Stellung dieser Metalle im periodischen Systeme, S. 45.) Wertigkeit des Goldes, S. 271.

Die niederen Oxyde sind schwache Basen, die höheren mit Ausnahme derjenigen des Palladiums säurebildende Oxyde.

Die an das Gold sich anschliessenden 6 Metalle bilden die Gruppe der Platinmetalle; dieselben finden sich stets gediegen und zwar miteinander legiert, als Platinerz. In ihrem chemischen Verhalten schliessen sich je 2 der nachfolgend nebeneinanderstehenden Metalle eng aneinander an, während die untereinanderstehenden Glieder fast gleiches Atom- und Volumgewicht besitzen.

Platin, Palladium treten 2- und 4wertig auf.

Iridium, Rhodium treten 2-, 4- und 6wertig auf.

Osmium, Ruthenium treten 2-, 4-, 6- und 8wertig auf.

Man unterscheidet die Gruppe der leichten Platinmetalle (Pd, Rh, Ru) mit dem spez. Gew. 11,8—12,1 und die Gruppe der schweren Platinmetalle (Pt, Ir, Os) mit dem spez. Gew. 21,1—22,4.

Die nach dem Platin beschriebenen Metalle werden bei der Platindarstellung aus den Rückständen gewonnen.

1. Gold oder Aurum.

Atomgewicht 196,7 = Au.

Vorkommen. Fast nur gediegen und legiert mit Silber in den krystallinischen Felsarten oder in dem durch die Verwitterung der Gesteine gebildeten Schutte und Sande. Die grössten Mengen werden in Kalifornien, Australien, Brasilien, Ostafrika und Rußland gefunden. Fast alle Flüsse führen ganz geringe Mengen Gold in ihrem Sande mit sich.

Darstellung. Das goldhaltige, zerstampfte Gestein und der goldhaltige Sand werden mit Wasser geschlemmt, wobei alle leichteren Teile fortgeführt werden, während das Gold zurückbleibt (Goldwäscherei); oder man entzieht dem Sande das Gold durch Zusammenreiben mit Quecksilber, mit welchem es sich amalgamiert, und trennt letzteres durch Destillation vom gelösten Golde. Sehr goldarme Erze werden fein gemahlen mit wässriger

Kaliumcyanidlösung, bei Luftzutritt, ausgezogen, wobei alles Gold als Goldcyanür-Cyankalium, $\text{AuCN} + \text{KCN}$, in Lösung geht und durch den galvan. Strom oder durch Zink oder Aluminium hieraus metallisch abgeschieden werden kann.

Das so gewonnene Gold wird von dem fast stets vorhandenen Silber getrennt entweder durch Behandeln mit Salpetersäure, (welche deshalb Scheidewasser heißt), oder durch Kochen mit konz. Schwefelsäure, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt. Chemisch reines Gold erhält man durch Lösen des käuflichen Metalles in Königswasser und Versetzen mit Ferrosulfatlösung, wodurch das entstandene Goldchlorid reduziert wird und Gold als feines, braunes Pulver ausfällt, welches durch Schmelzen mit Borax und Salpeter zusammenhängend erhalten wird. Auch im großen gewinnt man jetzt Gold durch Behandeln der gerösteten Erze mit Chlor und Ausfällen des Goldes aus dem gelösten Goldchlorid mit Ferrosulfat: $\text{AuCl}_3 + 3\text{FeSO}_4 = \text{Au} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3$.

Eigenschaften. Gelbes, glänzendes Metall, fast bleiweich, vom spez. Gew. 19,3, schmilzt bei Weißgluthitze, verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. Ist das dehnbarste aller Metalle und kann zu sehr dünnen Blättchen (Blattgold, Aurum foliatum) ausgeschlagen werden, welche mit grüner Farbe durchsichtig sind. Weder Sauerstoff, noch Schwefel, noch Säuren verbinden sich direkt damit, hingegen löst es sich leicht in Chlor enthaltenden oder entwickelnden Flüssigkeiten (Königswasser, Chlorwasser) zu Aurichlorid, AuCl_3 , in Cyankalium (KCN) bei Gegenwart von Sauerstoff zu AuCN.KCN .

a. Legierungen des Goldes.

Reines Gold ist zu weich, um für sich verarbeitet zu werden; man legiert es deshalb mit Silber oder Kupfer, wodurch es härter und leichter schmelzbar wird, ohne daß die Farbe leidet. Den Gehalt der Legierungen an reinem Golde drückte man bisher in Karaten aus; das halbe Pfund oder die Mark hatte 24 Karat; zu guten Goldwaren gebrauchte Legierung ist 14karätig, d. h. sie besteht aus 14 Tln. Gold und 10 Tln. Kupfer. Jetzt bezeichnet man allgemein reines Gold als $\frac{1000}{1000}$ und deutet den Gehalt der Legierungen durch Tausendstel an. Das Metall der deutschen Goldmünzen hat einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$, d. h. es enthält $\frac{1}{10}$ Kupfer.

b. Verbindungen des Goldes.

Gold bildet dem Thallium analog zusammengesetzte Verbindungen, indem es einwertig in den Auroverbindungen, dreiwertig in den Auriverbindungen auftritt; ausser den Haloidsalzen sind keine einfachen, hingegen einige Doppelsalze bekannt.

α. Auroverbindungen.

Aurooxyd, Goldoxydul, Au_2O , entsteht durch Einwirkung von Alkalihydroxyden auf Aurochlorid als dunkelviolettes Pulver, bei 250° in $Au_2 + O$ zerfallend.

Aurochlorid, Goldchlorür, $AuCl$, entsteht beim Erhitzen von Aurichlorid auf 180° als weisses, wasserunlösliches Pulver, beim Glühen in $Au + Cl$ zerfallend.

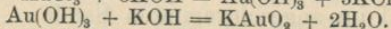
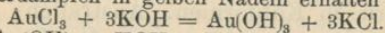
β. Auriverbindungen.

Aurioxyd, Goldsäureanhydrid, Goldoxyd, Au_2O_3 , ist ein braunes Pulver, das sich sonst wie Aurihydroxyd verhält und beim Erhitzen über 200° in $Au_2 + 3O$ zerfällt; Darstellung siehe „Aurate“.

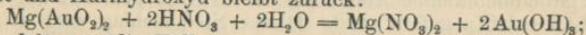
Aurihydroxyd, Goldsäure, $Au(OH)_3$, ist ein rotbraunes Pulver, das sich am Lichte unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. In Salzsäure löst es sich zu Aurichlorid, von Oxysäuren wird es nicht angegriffen, hingegen löst es sich in den Hydroxyden der Alkalien unter Bildung von Auraten. Darstellung siehe „Aurate“.

Die Aurate oder goldsauren Salze leiten sich von der frei nicht gekannten Metagoldsäure, $HAuO_2$, ab.

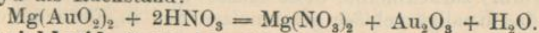
Wird Aurichloridlösung mit Kalilauge versetzt, so entsteht ein Niederschlag von Aurihydroxyd, der sich leicht im Überschusse des Fällungsmittels zu Kaliumaurat, K_3AuO_2 , löst, welches beim vorsichtigen Verdampfen in gelben Nadeln erhalten wird.



Erwärmt man eine Goldchloridlösung gelinde mit Magnesiumoxyd, so erhält man eine gelbe Fällung von Magnesiumaurat; behandelt man die Fällung mit verd. Salpetersäure, so wird das Magnesium gelöst und Aurihydroxyd bleibt zurück:



behandelt man die Fällung mit konz. Salpetersäure, so erhält man Aurioxyd als Rückstand:



Aurichlorid, Goldchlorid, $AuCl_3$, erhält man durch Lösen von Gold in Königswasser oder Chlorwasser und Eindampfen der Lösung als braune, zerfließliche Masse. Mit anderen Metallechloriden bildet es schön krystallisierte, gelbe Doppelsalze, z. B. = $2AuCl_3 + 4H_2O + 2H_2O$

Chlorgoldnatrium, $AuCl_2 + NaCl + 2H_2O$; dasselbe bildet gemischt mit $NaCl$ das *Auro-Natrium chloratum.

Goldoxydammoniak, Knallgold, $Au_2O_3 + 4NH_3$, erhält man als gelbbraunen Niederschlag, wenn man Goldchloridlösung mit Ammoniak versetzt; dasselbe explodiert beim gelinden Erwärmen, Reiben, Schlagen mit größter Heftigkeit.

Aurisulfid, Goldsulfid, Au_2S_3 , wird als schwarzer Niederschlag aus Goldsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff erhalten; von Säuren löst es nur Königswasser, von Alkalisulfiden wird es unter Bildung von Sulfogoldsalzen (S. 143) gelöst, welche sich von der frei unbekanntem Sulfogoldsäure, H_3AuS_3 , ableiten.

b. Erkennung der Goldverbindungen.

1. Mit Soda auf Kohle geglüht liefern sie gelbglänzende, dehnbare Körnchen von Gold.

2. Zink, Eisen, Kupfer und viele andere Metalle, ferner reduzierende Stoffe, wie Ferrosulfat, Arsensäureoxyd, Schwefeldioxyd, Oxalsäure etc., fallen aus Goldlösungen metallisches Gold als braunes Pulver, welches beim Reiben mit einem harten Körper Metallglanz annimmt.

3. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Aurisulfid, leicht löslich in gelbem Ammoniumsulfid zu $(\text{NH}_4)_3\text{AuS}_3$.

4. Stannochloridlösung, welche etwas Stannchlorid enthält, erzeugt in Goldlösungen eine purpurrote Fällung, aus Stannioxyd und fein verteiltem, metallischen Golde bestehend, welche als Goldpurpur des Cassius in der Glasmalerei Verwendung findet.

2. Platin.

Atomgewicht 194,3 = Pt.

Vorkommen. Stets gediegen und zwar legiert mit den übrigen Platinmetallen (S. 269) als Platinerz in kleinen Metallkörnern in Kalifornien, Australien, auf Sumatra und am Ural im angeschwemmten Sande.

Darstellung. Man behandelt Platinerz mit Königswasser, wobei legiertes Osmium-Iridium zurückbleibt, dampft die erhaltene Lösung etwas ab und setzt Ammoniumchlorid zu, wodurch Platin als Platinammoniumchlorid, $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_4$, gemengt mit etwas $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{IrCl}_4$, gefällt wird. Dieser Niederschlag wird geglüht, worauf Iridium haltiges Platin als graue poröse Masse (Platin-schwamm) zurückbleibt; diese Masse wird in einem Kalktiegel durch das Knallgasgebläse geschmolzen und in Formen gegossen. Die vom Ammoniumplatinchloridniederschlage abfiltrierte Lösung enthält noch die Chloride des Palladiums, Rhodiums, Rutheniums und eines Teils des Iridiums; diese werden durch Eisen als metallische Pulver herausgefällt und nach verschiedenen Methoden getrennt.

Eigenschaften. Das Platin ist im dichten Zustande ein zinnweißes, weiches Metall vom spez. Gew. 21,5, nur im Knallgasgebläse schmelzbar, nur in Königswasser löslich, durch kein Oxydationsmittel direkt oxydierbar.

Platin des Handels enthält etwa 2^o/_o Iridium (siehe Darstellung), wodurch es härter und weniger leicht von Reagenzien angegriffen wird. Sehr feinverteilt als schwarzes, glanzloses Pulver (Platinmohr, Platinschwarz) erhält man Platin, wenn man es aus seinen Lösungen durch metallisches Zink oder Eisen fällt, oder seine Lösung mit Alkalilauge und organischen, reduzierenden Körpern, wie Traubenzucker, Alkohol, Glycerin erhitzt.

Von schmelzenden Hydroxyden, Sulfiden, Nitraten und Cyaniden der Alkalien wird es angegriffen; mit Phosphor, Arsen, Antimon, Bor, Silicium und den meisten Metallen bildet es leichtschmelzende Legierungen, so daß man diese Metalle und deren leicht reduzierbare Verbindungen nicht in Platintiegeln glühen darf; beim Glühen mit Kohle oder Kieselerde nimmt es Kohle und Silicium auf, wird spröde und rissig, weshalb man Platintiegel nicht auf freiem Kohlenfeuer oder rufsender Flamme glühen darf.

Das Platin besitzt, namentlich feinverteilt als Platinschwamm und Platinmohr, die Eigenschaft Gase, besonders Sauerstoff, zu absorbieren; diese verdichteten Gase zeigen viel energischere Eigenschaften, als im freien Zustande, so daß z. B. mit Sauerstoff gesättigtes Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur Oxydationen vollbringt, die durch freien Sauerstoff erst bei hoher Temperatur bewirkt werden; bringt man Platinschwamm in Knallgas, so kommt er durch die an seiner Oberfläche stattfindende Verdichtung des Wasserstoffes und Sauerstoffes ins Glühen und entzündet das Gasgemisch; ebenso wirkt er, wenn auf ihn bei Luftzutritt Wasserstoff geleitet wird (S. 61); tropft man Alkohol auf Platinmohr, so oxydiert er sich zu Essigsäure etc. Das Platin wird bei diesen Vorgängen nicht verändert (S. 8).

a Verbindungen des Platins.

Platin ist in den Oxydul- oder Platinverbindungen zweiwertig, in den Oxyd- oder Platinverbindungen vierwertig.

α. Platinverbindungen.

Platinchlorid, Platinchlorür, PtCl_2 , entsteht beim Erhitzen von Platinchlorid auf 200° als grünes, wasserunlösliches Pulver, welches mit den Alkalichloriden leicht lösliche Doppel-

salze bildet, wie z. B. $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$; beim Erwärmen mit Alkalihydroxyden entsteht aus Platinchlorid

Platinhydroxyd, $\text{Pt}(\text{OH})_2$, als schwarzes Pulver.

β. Platinverbindungen.

Platinhydroxyd, Platinsäure, $\text{Pt}(\text{OH})_4$, Darstellung siehe unten, ist ein rotbraunes Pulver, das erhitzt in schwarzes

Platinioxyd, PtO_2 , übergeht. Beide lösen sich in Säuren zu den entsprechenden Platinsalzen, z. B. $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$; von Alkalihydroxyden werden sie gelöst, indem sich

Platinsäure Salze oder Platinate, z. B. K_4PtO_4 , bilden.

Versetzt man eine Platinchloridlösung mit Kalilauge, so bildet sich ein rotbrauner Niederschlag von Platinhydroxyd, der sich im Überschusse des Fällungsmittels zu Kaliumplatinat löst. Aus dieser Lösung fällt Essigsäure wieder Platinhydroxyd aus.

Platinichlorid, PtCl_4 , erhält man durch Lösen des Platins in Königswasser und Abdampfen in roten, zerfließlichen Kristallen, welche bei 200° in Platinchlorid, PtCl_2 , bei höherer Temperatur in Platin verwandelt werden. Es bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle und des Ammoniums Doppelsalze, z. B. $2\text{KCl} + \text{PtCl}_4$, von denen nur das Lithium- und Natriumplatinichlorid leicht löslich in Wasser sind, welche Eigenschaften zu deren Trennung von den anderen Alkalisalzen benutzt wird.

Platinisulfid, PtS_2 , entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Platinisalzlösungen als schwarzer Niederschlag, in keiner Säure außer Königswasser löslich; in Alkalisulfiden löst es sich langsam unter Bildung von Sulfoplatinsalzen (S. 144) auf, welche sich von den frei bekannten Sulfoplatinsäuren, $\text{H}_4\text{Pt}_3\text{S}_6$ und H_2PtS_6 , ableiten.

b. Erkennung der Platinverbindungen.

Aus den Platinsalzen wird durch H_2S Platinisulfid abgeschieden und aus der Lösung des Platinsulfids in Königswasser durch Zusatz von Chlorammonium oder Chlorkalium das entsprechende Platindoppelsalz (S. 180), oder durch Zink etc. (S. 206) metallisches Platin gefällt.

3. Palladium.

Atomgewicht 106,0 = Pd.,

ist weiß, leichter schmelzbar als Platin, vom spez. Gew. 11,8; feinverteilt löst es sich beim Kochen mit konz. Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure; es besitzt die Eigenschaft, Wasserstoff bis zum 980fachen seines Volumens unter Bildung von Palladiumwasserstoff, Pd_4H_2 , zu absorbieren, nimmt aber nicht, wie Platin, auch andere Gase auf. Mit Wasserstoff beladenes Palladium wird spez. leichter, behält sein metallisches Aussehen, verhält sich wie eine Legierung (S. 61) und wirkt so energisch reduzierend wie Wasserstoff in statu nascendi. Palladium tritt in

den Oxydul- oder Palladoverbindungen zweiwertig, in den Oxyd- oder Palladiverbindungen vierwertig auf. Die Palladoverbindungen sind wohl charakterisiert und zeichnen sich durch ihre Beständigkeit aus. PdCl_4 entsteht beim Auflösen des Pd in Königswasser und giebt mit Alkalichloriden ziemlich lösliche Doppelsalze, z. B. $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PdCl}_4$.

4. Iridium. 5. Rhodium. 6. Ruthenium.

Atomgewicht

192,5 = Ir.

Atomgewicht

102,7 = Rh.

Atomgewicht

101,4 = Ru.

Spez. Gew. 22,38.

Spez. Gew. 12,1.

Spez. Gew. 12,3.

Weisse Metalle, noch schwerer schmelzbar als Platin. Sie sind rein in Säuren und Königswasser unlöslich, mit Platin legiert teilweise löslich. Ir_2Cl_6 , Rh_2Cl_6 , Ru_2Cl_6 , bilden sich beim Glühen der betr. Metalle im Chlorstrom; dieselben geben mit den Alkalichloriden gut kristallisierende, ziemlich lösliche Doppelsalze, z. B. $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl}$, $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl}$, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl}$. Beim Lösen von Ru und Ir in Königswasser entstehen RuCl_4 und IrCl_4 , welche mit Alkalichloriden ziemlich lösliche Doppelsalze, $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{RuCl}_4$ und $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{IrCl}_4$, geben. RhCl_4 ist nicht bekannt.

7. Osmium.

Atomgewicht 190,3 = Os,

ist der schwerste aller Körper, spez. Gew. 22,4 und sintert beim stärksten Erhitzen nur zusammen ohne zu schmelzen und bildet eine spröde, schwarzblaue Masse. Beim Glühen an der Luft, sowie beim Behandeln mit Salpetersäure oder Königswasser, wird es zu Osmiumtetroxyd oxydiert. Geglühtes Osmium ist in Säuren und Königswasser unlöslich, ebenso Legierungen von Osmium-Iridium, wie sie sich z. B. in den Platinerzen finden.

Osmiumtetroxyd, Überosmiumsäureanhydrid, OsO_4 , Darstellung oben, bildet farblose Prismen, etwas unter 100° schmelzend, bei wenig höherer Temperatur sublimierend, leicht in Wasser löslich. Sein Geruch ist unerträglich stechend, sein Dampf greift die Augen und Atmungsorgane heftig an, auf der Haut erzeugt es schmerzlichen Ausschlag. Es dient in der Histologie unter dem falschen Namen Osmium- oder Überosmiumsäure zum Härten, sowie zum Färben, indem organische (und reduzierende) Stoffe daraus das Osmiummetall pulverförmig abscheiden.

Osmiumsäure, H_2OsO_4 , wird aus Kaliumosmat durch verd. anorg. Säuren als schwarzes, lockeres Pulver abgeschieden.

Kaliumosmat, $\text{K}_2\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet rote Oktaeder, entsteht beim Schmelzen von Osmium mit $\text{KOH} + \text{KNO}_3$, dient zu subkutanen Injektionen in der Medizin.

Osmiumchloride, OsCl_2 , Os_2Cl_6 und OsCl_4 , entstehen beim Erhitzen von Osmium im Chlorstrom und bilden mit Alkalichloriden den Rutheniumchloriden analoge Doppelsalze.