

Spectralanalyse.

Nachdem die Waage durch Lavoisier und seine Zeitgenossen zum wichtigsten Werkzeug für den Chemiker geworden war, erwies sich das Spectroscop etwa achtzig Jahre später in den Händen Bunsen's und Kirchhoffs (1859) als ein nicht minder werthvolles Instrument von fast unbegrenzter Empfindlichkeit. Mit seiner Hilfe wurde die Zahl der chemischen Elemente rasch vervollständigt, so dass mehrere Forscher, auf Grund der fast gleichzeitig mit Einheitlichkeit ermittelten Atomgewichte, das periodische System der Elemente aufstellen und zur allgemeinen Anerkennung bringen konnten. Während so die bisher fraglich gebliebene Einheit der Materie jedem Zweifel entrückt wurde, öffnete die Spectralanalyse zugleich einen neuen Wissenszweig, die astronomische Chemie, indem sie es in vorher nicht geahnter Weise möglich machte, die auf der Erde vorhandenen Elemente auch auf der Sonne und anderen Fixsternen mit vollster Sicherheit nachzuweisen und selbst die physikalische Beschaffenheit dieser Weltkörper, wie auch der bis dahin unverständlichen Nebelflecke zu ergründen.

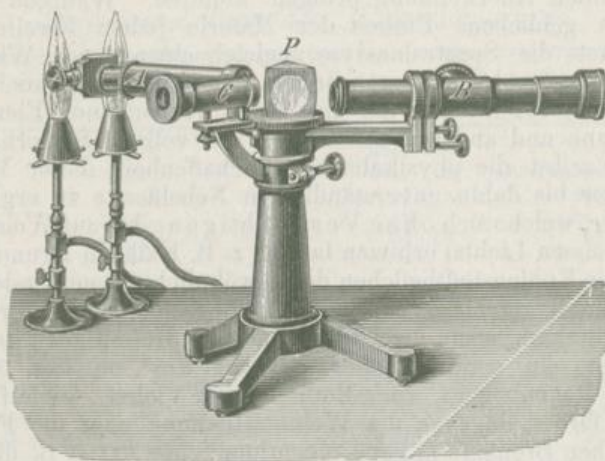
Körper, welche sich ohne Verflüchtigung bis auf Weissglut (Ausstrahlung weissen Lichts) erhitzen lassen, z. B. Kalk im Drummond'schen Kalklicht, die Kohlenstofftheilchen der gewöhnlichen leuchtenden Flamme, Platin im Knallgasgebläse, entsenden Lichtstrahlen jeder Brechbarkeit, und liefern deshalb, wenn ihr Licht durch ein dreiseitiges Flintglasprisma hindurchgeht, ein continuirliches „Spectrum“ mit den sämtlichen Farben des Regenbogens, vom Roth bis zum Violett. Viele flüchtige Substanzen färben dagegen die Weingeistflamme oder die Flamme des Bunsen'schen Brenners in ganz eigenthümlicher Art z. B. die Lithiumsalze roth, die Natriumsalze gelb, die Kaliumsalze violett, die Kalksalze gelbroth, die Baryumsalze grün, wie dies schon seit vielen Decennien bekannt und auch als Hilfsmittel für den Nachweis solcher Körper in Vorschlag gebracht worden war. Lässt man nun das Licht solcher gefärbter Flammen durch ein Prisma hindurchgehen, so erhält man Spectren, welche nur als Bruchstücke des continuirlichen erscheinen, in Form einzelner gefärbter „Spectrallinien“ oder Bänder. So besteht das Spectrum des Lithiums fast nur aus einer scharf hervortretenden rothen Linie neben einer schwächeren gelben, dasjenige des Natriums fast nur aus einer hellleuchtenden gelben, bei starker Vergrösserung getheilt erscheinenden Linie u. s. f. Da jede dieser Linien einem Lichte von ganz bestimmter Brechbarkeit entspricht, nimmt sie stets im Spectrum genau dieselbe relative Stellung ein und hierauf beruht die Möglichkeit, das betreffende Element, wenn es in noch so kleiner Menge vorhanden ist, vermittelst des Spectroscops mit vollster Sicherheit nachzuweisen.

Das Spectroscop, wie man es im Laboratorium zu chemischen Untersuchungen gewöhnlich benutzt (Fig. 124) besteht hauptsächlich aus einem dreiseitigen Flintglasprisma P, welches auf der horizontalen Platte eines massiven Eisentisches befestigt ist. Die Röhre A nimmt durch eine

enge verticale Spaltöffnung das Licht der gefärbten Flamme auf und enthält eine Linse, die den eintretenden Lichtstrahlen parallele Richtung gibt. Nachdem die Strahlen hierauf durch das Prisma P gebrochen worden sind, treten sie in das Beobachtungsrohr B, das eine geeignete Combination von Linse und vergrößernder Loupe enthält: durch letztere, welche sich zur Einstellung des Bildes für jedes Auge mehr oder weniger weit ausziehen lässt, kann man das Spectrum betrachten. Dasselbe ist nichts anderes, als eine Reihe nebeneinander liegender Bilder der erleuchteten verticalen Spaltöffnung.

Um im Spectral-Apparat zwei Spectren über einander betrachten und deren Linien mit einander vergleichen zu können, lässt man nur

Fig. 124.



die eine Hälfte der verticalen Spaltöffnung unbedeckt und stellt die eine Flamme in der Richtung des Rohrs A gerade vor diese Oeffnung, die andere Hälfte des Spalts bedeckt man durch ein kleines spiegelndes Vergleichsprisma, mit Hilfe dessen man diese Spalthälfte durch eine zweite, seitlich vor dem Rohr A stehende Vergleichungsflamme erleuchten kann. Durch die Loupe des Rohrs B sieht man dann zwei Spectren übereinander; sind diese identisch, so liegen die Linien des einen genau in der Verlängerung der Linien des anderen.

Da viele Dämpfe ähnlich gefärbte Linien geben, muss man, um Verwechslungen auszuschliessen, die Lage der einzelnen Linien bestimmen können. Hierzu bedient man sich der Photographie einer gewöhnlichen Millimeterscala (mit etwa 250 mm), auf welcher die Striche durchsichtig erscheinen und der Grund dunkel ist; das photographische Negativ wird in ein drittes am Spectralapparat angebrachtes Rohr C vorne eingesetzt und vermittelt einer besonderen leuchtenden Flamme wird diese Scala erhellt. Durch eine im Rohr C befindliche Linse wird nun das Scalenbild auf die eine Seite des Flintglasprismas P geworfen und tritt bei richtiger Einstellung des Scalenrohrs von hier in das Fern-

rohr B, durch welches man so die Scala zugleich und parallel mit den Spectren erblickt. Diese Scala wird gewöhnlich so eingestellt, dass die gelbe Natriumlinie „D“ beim Theilstrich 50, die rothe Kaliumlinie „K“ beim Theilstrich 17 liegt; die Lage sämtlicher anderer Linien ist dann gleichfalls fixirt. Zur Vergleichung verschiedener Apparate nimmt man ferner statt der Vergleichungsflamme die dunkeln Linien des Sonnenspectrums zu Hilfe und ganz genaue Angaben macht man, indem man die Wellenlänge der Linien in Milliontel Millimetern angibt.

Will man recht breite, auseinandergezogene Spectren erhalten, so lässt man das Licht nicht nur durch ein, sondern durch mehrere Prismen hindurchgehen.

Statt der geknickten Spectralapparate bedient man sich oft, namentlich bei Beobachtung entfernterer Leuchtobjecte, der Spectroscope mit gerader Durchsicht (*à vision directe*), die mit Hilfe eines Systems von Crown- und Flintglasprismen so construirt sind, dass durch sie die Spectra ohne schliessliche Ablenkung in der Richtung des leuchtenden Gegenstandes gesehen werden (Fig. 125).



Fig. 125.

Man kann die Spectren nicht nur direct durch das Beobachtungsrohr betrachten, sondern auch vermittelt sehr einfacher Hilfsvorrichtungen auf einen weissen Schirm projiciren zur Besichtigung für ein grösseres Auditorium; ferner lassen sich dieselben auf einer photographischen Platte aufnehmen, worauf die genaueste Methode ihrer Aufzeichnung beruht.

Die Spectren der Alkali- und Erdalkalimetalle vermag man schon dann leicht zu beobachten, wenn man ihre Salze, besonders die Chloride, an das gebogene Ende eines Platindrahts anschmilzt und eine solche Perle in die nichtleuchtende Gas- oder Weingeistlampe einführt. In der Regel wird durch den glühenden Kohlenstoff der Flamme das Salz zu Metall reducirt, und man sieht das Spectrum des letzteren; schwerer zersetzliche Salze geben mitunter Spectren, welche sich von denen der freien Metalle unterscheiden. — Die Spectren der meisten Metalle kann man aber in Folge der Schwerflüchtigkeit derselben in der gewöhnlichen Flamme nicht beobachten; lässt man jedoch mit Hilfe eines starken Inductionsapparats den elektrischen Funken zwischen Stücken dieser Metalle, oder zwischen Kohlenelektroden, die mit den betreffenden Metallsalzen imprägnirt sind, überspringen, so verflüchtigen sich auch solche Metalle (z. B. Eisen, Gold, Platin) und man erhält mit dem Spectroscop die für sie charakteristischen Linien. Mitunter sind dieselben äusserst zahlreich.

Während die Metalle und der Wasserstoff Spectren geben, die aus scharf begrenzten Linien gebildet und von Temperaturänderungen fast nicht berührt werden, erhält man für die Metalloide, wie Stickstoff und Sauerstoff, schon bei relativ niedrigen Hitzegraden Spectra, die aus

breiten Streifen oder Bändern bestehen; bei höherer Temperatur verwandeln sich dieselben indessen gleichfalls in Linienspectren. Diese Spectren gasförmiger Substanzen lassen sich unschwer mit Hilfe der Geisslerschen Röhren beobachten, in denen sich sehr verdünnte Gase befinden, welche durch den Inductionsstrom leuchtend werden.

Sehr bald nach Ausarbeitung der spectralanalytischen Methode entdeckte Bunsen das Cäsium und Rubidium, und an diese schlossen sich durch die Bemühungen mehrerer Forscher noch das Thallium, Indium, Gallium, Scandium, Germanium, sowie verschiedene andere, vorläufig nur unvollständig charakterisirte Elemente an.

Für den qualitativen Nachweis dieser Elemente wie auch der schon früher bekannten Alkalien und Erdalkalien wird das Spectroscop im Laboratorium stets benutzt. Nach Bunsen und Kirchhoff lässt sich durch die Spectralreaction von Natrium noch ein Dreimilliontel eines Milligramms seiner Salze, vom Lithium noch ein Hunderttausendstel Milligramm seines Carbonats mit Sicherheit nachweisen; weniger empfindlich ist die Reaction für das Kalium, doch vermag man auch von dessen Salzen (beispielsweise dem Chlorat, indem man dasselbe mit Milchzucker verpufft) noch ein Tausendstel Milligramm zu erkennen. Von besonderer Wichtigkeit ist ferner, dass die Gegenwart irgend eines weiteren Salzes im einzelnen Falle die Erscheinung nicht verhindert und deren Empfindlichkeit nicht beeinträchtigt, indem man dann die einzelnen Linien, wie etwa diejenige des Natriums und Lithiums, im Spectrum sehr schön neben einander wahrnimmt.

Wie aus der beigefügten **Spectraltafel** ersichtlich ist, zeigen Natrium- und Lithiumdampf die schon oben erwähnten gelben, resp. rothen Linien, das Spectrum des Kaliums besteht namentlich aus einer rothen, sowie einer violetten Linie, und violette, resp. blaue Linien sind auch für Rubidium und Caesium besonders charakteristisch und haben deren Entdeckung ermöglicht. Etwas verwickelter sind die Spectren des Calciums, Strontiums und Baryums.

Innerhalb der verschiedenen Gruppen von Elementen nimmt man Beziehungen zwischen dem steigenden Atomgewichte und der Lage der Spectrallinien sehr deutlich wahr, z. B. für die Linien des Kaliums, Rubidiums und Caesiums; des Calciums, Strontiums und Baryums; des Galliums, Indiums und Thalliums; für diese Gruppen ähnlicher Elemente rücken besonders hervortretende Spectrallinien von der rechten, violetten Seite des Spectrums mehr nach der linken, rothen hinüber. Man sieht hieraus, dass auch die Spectren, wie alle übrigen Eigenschaften, als eine periodische Function des Atomgewichts der Elemente aufgefasst werden können. In Folge dessen kann man aus den vorgenannten und anderen Combinationen zutreffende Schlüsse auf die Lage der Spectren weiterer Elemente ziehen.

Alle diese leuchtenden farbigen Spectren, welche von glühenden Gasen ausgesandt werden, bezeichnet man als Emissionsspectren; dieselben sind, wie gezeigt wurde, entweder continuirlich oder discontinuירlich. Dunkle Zwischenräume, wie sie sich in einem discontinuירlichen Spectrum befinden, lassen sich nun auch in einem continuירlichen Spectrum künstlich hervorbringen, wenn man dessen Strahlen durch

einen durchsichtigen, gefärbten oder auch farblosen Körper hindurchgehen lässt, der einzelne Farben des Spectrums absorbirt, so dass dieselben ausgelöscht werden und an ihre Stelle dunkle Linien oder Bänder treten.

Bringt man in den Weg eines continuirlichen Spectrums oder des Lichts, wie dasselbe von weissglühenden Körpern geliefert wird, ein Gefäss mit violettem Joddampf oder rothem Stickstoffperoxyd u. s. w., dann zeigt das Spectrum nach dem Durchgang durch diese Gase eine grosse Anzahl von dunkeln Linien; oft um so mehr, je höher die Temperatur der Gase ist. Solche Absorptionsstreifen oder Absorptionsspectren werden auch von anscheinend farblosen durchsichtigen Körper geliefert, wie von Lösungen der Erbium- und Didymsalze, oder von hinlänglich dicken Schichten des Meerwassers und der atmosphärischen Luft. Ganz eigenthümliche Absorptionsstreifen erhält man durch glühende Dämpfe oder Gase, indem dieselben genau das nämliche Licht absorbiren, welches sie aussenden; es erklärt sich dies aus dem von Kirchhoff entwickelten optischen Satze, wonach das Verhältniss zwischen dem Emissions- und dem Absorptionsvermögen für alle Körper (jede Art von Strahlen) bei derselben Temperatur das gleiche ist. Lässt man ein stark leuchtendes weisses Licht, das ein continuirliches Spectrum geben würde, durch eine gelbe Natriumflamme hindurchgehen, so bemerkt man bei der Berücksichtigung des Spectrums genau an der Stelle, welche der gelben Natriumlinie zukommt, nicht diese, sondern statt dessen eine dunkle Linie. Man sieht dergestalt nicht mehr das Emissions-, sondern das Absorptionsspectrum des Natriumdampfs. Solche „umgekehrte Spectra“ lassen sich auch mit den übrigen Metallen dadurch erzielen, dass man vor eine weissglühende Lichtquelle die Dämpfe dieser Metalle bringt und das durch die letzteren hindurchgegangene Licht spectroscopisch untersucht. Gerade so wie man die Emissionsspectren eines Dampfgemisches nebeneinander beobachten kann, sieht man auch die Absorptionsspectren vieler Metalldämpfe gegebenen Falls gleichzeitig nebeneinander.

Schon seit geraumer Zeit wusste man (Wollaston), dass das Sonnenspectrum nicht continuirlich ist, wie ein solches irgend welcher fester oder flüssiger weissglühender Körper, dass dasselbe vielmehr durch eine grosse Zahl feiner, schwarzer Linien unterbrochen wird, die man die Fraunhofer'schen nannte, ohne sich von der Ursache ihrer Entstehung Rechenschaft geben zu können. Kirchhoff wies im Einklang mit dem Vorstehenden 1859 nach, dass diese schwarzen Linien nichts anderes sind, als die Absorptionsspectren der Metalldämpfe, welche sich in einer gasförmigen äusseren, glühenden Hülle der Sonne vorfinden, während deren Kern durch eine feste oder flüssige, sehr stark weissglühende Masse gebildet wird; mit den Spectrallinien der auf der Erde befindlichen Elemente stimmen diese Fraunhofer'schen Linien auf das allerschärfste überein. Es gibt sonach in der Sonne dieselben chemischen Elemente, wie auf der Erde; für das Eisen allein, dessen Spectrallinien sehr zahlreich sind, ist dies durch die Coincidenz von etwa 450 Fraunhofer'schen Linien mit den im elektrischen Flammbogen künstlich erzeugten Eisenlinien erwiesen. Von anderen wichtigeren Elementen hat man in dieser Weise in der Sonne u. a. festgestellt: Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Aluminium, Kobalt, Nickel,

Chrom, Mangan, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei und besonders auch Wasserstoff (vgl. die Tabelle der chemischen Grundstoffe auf S. 9). Hierzu sei bemerkt, dass man in den Meteoriten die folgenden einfachen Stoffe aufgefunden hat: O, H, S, P, C, Si, Na, K, Li, Mg, Ca, Al, Mn, Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Sn, Ti.

Weitergehende Aufschlüsse über die Bewegungsart der Atome und über deren Wesen sind mit der Zeit von der Spectralanalyse zu erwarten. Eine Formel $\lambda^{-1} = A - Bm^{-2} - Cm^{-2}$ zur Berechnung des reciproken Werths der Wellenlänge λ (der Schwingungszahl) für die Spectrallinien der verschiedenen Elemente wurde von Kaiser und Runge vorgeschlagen; eine mit der obigen Formel zusammenhängende ähnliche Formel gestattete die Wellenlängen des Wasserstoffspectrums auf's Genaueste zu berechnen.

Man hat mit Hilfe der Spectralanalyse nicht nur die chemische, sondern auch die physikalische Beschaffenheit der Sonne in weitgehender Weise erforschen können und dasselbe ist auch für andere Fixsterne der Fall gewesen. Dabei hat man immer wieder die auf der Erde vorhandenen Elemente, jedoch nicht stets die gleichen Gruppen derselben, wiedergefunden.

Aber auch für die Auffindung und Erforschung noch unbekannter Gase gewinnt neuesterdinge die Spectralanalyse eine weitgehende Bedeutung. Beim Studium des durch seine grosse Indifferenz in chemischer Hinsicht merkwürdigen Argon's (S. 52) ist man bisher im Wesentlichen auf dessen Spectrum angewiesen und auch das noch in mehrfacher Beziehung räthselhafte Helium (S. 53) hätte ohne die Hilfe der Spectralanalyse weder entdeckt noch untersucht werden können.

Auch aus anderen Mineralien scheinen sich Gase mit weiteren Spectrallinien isoliren zu lassen, die vorher nur auf der Sonne und den Sternen durch das Spectroskop gesehen worden sind, so dass es sich möglicherweise hier um eine ganz neue Gruppe von Gasen handelt, deren Natur noch zu ermitteln bleibt. Vielleicht sind dieselben dazu bestimmt, die bisherigen Lücken in Gruppe 8 des periodischen Systems, z. B. neben Chlor, auszufüllen; vielleicht stellen sich dieselben neben den Wasserstoff. Man darf den Endergebnissen der augenblicklich in dieser Richtung unternommenen Arbeiten mit Spannung entgegensehen.

Die Nebelflecken, deren Natur gleichfalls räthselhaft war, geben im Spectroskop keine Absorptionsspectren, sondern nur helle Linien und bestehen hiernach aus glühenden, noch nicht verdichteten Dampfmassen.

Selbst die Bewegungen der Fixsterne im Raume gestattet die Spectralanalyse zu messen, indem die Spectrallinien dieser Weltkörper sich von ihrer sonst festen Lage im Spectrum in ein oder dem anderen Sinne verschieben, je nachdem die Sterne sich von uns mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit entfernen, oder umgekehrt sich uns nähern. Auch die Bewegungen in der Sonnenphotosphäre, die Wirbelstürme und Eruptionen derselben, vermag man in gleicher Weise auf's Genaueste zu verfolgen. Die Bedeutung der Spectralanalyse reicht sonach über das engere Gebiet der Chemie weit hinaus.

Gruppe Ib. Natriumgruppe.

30. Lithium.

Li = 7.03.

Im Jahre 1817 entdeckte Arfvedson gelegentlich der quantitativen Analyse des Petalits eine neue alkalische Base, welche ein geringeres Moleculargewicht besass, wie die schon bekannten Alkalien, das Natrium und Kalium. Da man das neue Alkali zunächst nur in Silicaten, neben dem genannten (mit ca. 1.5 Proc. Lithium) noch im Spodumen (mit 1.7—2.7 Proc.) und Lepidolith (bis 2.7 Proc.) auffand, wurde es Lithium (von λίθος, Stein) genannt. In den Mineralien tritt das Lithium als Begleiter des Natriums und Kaliums auf, und ist daher auch in den meisten chlornatriumhaltigen Mineralwässern (auch im Meerwasser) enthalten.

Später stellte sich indessen heraus, dass das Vorkommen des Lithiums sich nicht auf das Mineralreich beschränkt; genau so wie die anderen Alkalien gelangt es bei der Verwitterung der Felsarten in den Ackerboden, und von dort in die Pflanzen sowie in den thierischen Organismus. Obwohl es, einige Silicate und Phosphate ausgenommen, der Quantität nach sehr hinter Natrium und Kalium zurücksteht, gestatten doch die prächtige rothe Flammenfärbung und die grosse Empfindlichkeit der Spectralreaction (welche eine rothe glänzende Linie und eine schwächere gelbe zeigt, vgl. d. Spectraltafel) das Lithium selbst im Blut und in der Milch nach entsprechender Ernährung nachzuweisen.

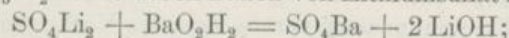
Um das Lithium oder seine Derivate zu gewinnen, verschafft man sich zunächst durch geeignete Methoden aus den Silicaten oder Phosphaten ein Gemenge von Chlorthium mit Chlornatrium oder Chlorkalium und extrahirt dasselbe mit Aetheralkohol, der fast ausschliesslich das Chlorthium aufnimmt. Aus letzterem wird, nachdem man es (zweckmässig unter Zusatz von KCl) geschmolzen, das Metall durch Electrolyse bei Luftabschluss isolirt. Aus dem Gemenge der Chloride lässt sich auch das schwer lösliche Lithiumcarbonat ausfällen, doch gelingt es nicht, aus demselben durch Glühen mit Kohle Lithium zu isoliren.

Das Lithium ist ein silberweisses Metall, auf glatten Flächen stark glänzend; es ist härter wie Natrium und sehr zähe. Von allen festen Körpern ist das Lithium der leichteste mit dem spec. Gew. 0.59. Es schmilzt bei 180° und verflüchtigt sich im Wasserstoffstrome erst bei heller Rothglut. Das Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne jedoch dabei zu schmelzen. Erst oberhalb 200° entzündet es sich an der Luft und verbrennt mit intensivem Glanze; auch in Chlor, Brom, Jod- oder Schwefeldampf verbrennt es mit hellstem Licht. Mit Wasserstoff gibt es ein festes Hydrid; den Stickstoff absorbirt es schon bei gewöhnlicher Temperatur (bei hoher Temperatur ist dasselbe noch der Fall für Bor, Silicium, Magnesium, Vanadin, Titan etc.). Lithium ist weniger elektropositiv als das Natrium.

In ihrem Gesamtverhalten stehen das Lithium und seine meist in Wasser löslichen Derivate dem Natrium sehr nahe, und bilden mit letzterem eine Gruppe, gegenüber der anderen Gruppe der unter sich überaus ähnlichen Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium. Andererseits weist das Lithium zu den alkalischen Erdmetallen, insbesondere dem Magnesium, nahe Beziehungen auf, die namentlich in der analytisch und präparativ verwertbaren Schwerlöslichkeit des Lithiumcarbonats Li_2CO_3 und Lithiumphosphats Li_3PO_4 hervortreten.

Lithiumhydrid, LiH . Lithium verbrennt bei Rothglut in einer Wasserstoffatmosphäre zu einem weissen Pulver, dem Hydrid. Dasselbe ist nicht zerfliesslich und verändert sich an der Luft nur langsam. Mit Wasser gibt 1 gr des Hydrids 2780 cc. Wasserstoff. In Stickstoff erhitzt, liefert es das Nitrid.

Lithiumoxyd, Lithion, Li_2O , erhält man am leichtesten rein durch Glühen von Lithiumnitrat in einer Silberschaale; es bildet eine weisse, krystallinische Masse, und löst sich langsam in Wasser auf, indem Lithiumoxydhydrat, LiOH , entsteht. Dasselbe lässt sich auch gewinnen aus CO_3Li_2 sowie durch Fällen von Lithiumsulfat mit Barythydrat



es bildet eine weisse durchsichtige, dem Natronhydrat durchaus ähnliche, stark alkalische und in Wasser leicht lösliche Substanz.

Lithiumchlorid, Chlorlithium, LiCl . Zerfliessliches Salz, dessen Reindarstellung auf seiner Löslichkeit in Alkohol und Aetheralkohol beruht. Krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in Würfeln; beim Eindunsten im Exsiccator in quadratischen Säulen $\text{LiCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Lithiumnitrat, LiNO_3 , wird beim Verdunsten der Lösung bei 15° in grossen zerfliesslichen Rhomboëdern, isomorph mit Chilisalpeter, NaNO_3 , erhalten; unterhalb 10° dagegen in Nadeln $2\text{LiNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

In dem Verhalten seines schwerlöslichen Carbonats und Phosphats schliesst sich das Lithium noch den alkalischen Erdmetallen an.

Lithiumcarbonat, CO_3Li_2 , wird durch Eingiessen einer concentrirten Chlorlithiumlösung in eine solche von Ammoniumcarbonat in Ammoniak, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, als weisses lockeres Pulver erhalten. Das Lithiumcarbonat löst sich ungefähr im 100fachen Gewichte Wasser, seine Lösung reagirt stark alkalisch und lässt sich durch Kalkhydrat in Lithionhydrat überführen. Es schmilzt bei Rothglut, indem es CO_2 theilweise abgibt. Durch Einleiten von CO_2 in seine wässrige Suspension wird es von etwa 20 Theilen Wasser aufgenommen.

Lithiumphosphat, PO_4Li_3 , durch Ausfällen leicht löslicher Lithiumsalze mittelst Natrium- oder Ammoniumphosphat; ist in Wasser sehr schwer löslich, wodurch es sich von den Phosphaten der übrigen Alkalimetalle unterscheidet und an diejenigen der Erdalkalimetalle anschliesst. Seine Beschaffenheit variirt etwas, je nach den Umständen der Ausfällung. Von reinem Wasser braucht es etwa 2500, von ammoniakhaltigem sogar 4000 Theile zu seiner Lösung.

Stickstofflithium, NLi_3 . Aus Lithium in Stickstoffgas langsam aber vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur; rasch bei schwacher Dunkelrothglut; schwarze durch Wasser zersetzliche Masse.

Lithiumcarbid, C_2Li_2 . Aus Lithiumcarbonat und C im elektr. Ofen: $Li_2CO_3 + 4C = C_2Li_2 + 3CO$. Kryställchen mit Wasser Acetylen gebend.

Das Lithium wird selbst aus concentrirten Salzlösungen durch Weinsäure, Platinchlorid, Ueberchlorsäure, Thonerdesulfat nicht gefällt, wodurch es sich, ganz wie das Natrium, von Kalium, Cäsium und Rubidium unterscheidet. Die Trennung der Lithiumverbindungen von denen des Natriums geschieht mit Hilfe der Löslichkeit des Chlorlithiums in Aetherweingeist (s. o.). Die carminrothe Färbung, welche Lithiumverbindungen der nichtleuchtenden Flamme ertheilen, oder die Beobachtung des Spectrums, machen den Nachweis dieses Elements äusserst leicht. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man das Sulfat oder Carbonat bei Abwesenheit anderer Alkalien; sind solche zugegen, dann führt man das Lithium in Phosphat über, indem man mit Natronlauge alkalisch macht, zur Trockne verdampft und den mit Wasser aufgeweichten Rückstand mit etwas Ammoniaklösung auswäscht; durch Zusatz von Fluorammon erhält man das erst in 3500 Th. Wasser lösliche Lithiumfluorid, LiF .

31. Natrium.

Na = 23.05.

Das Natrium gehört zu den am häufigsten vorkommenden Grundstoffen; da es jedoch eine sehr grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und den Halogenen besitzt, so trifft man es in der Natur stets verbunden mit anderen Elementen. In den Silicatgesteinen zeigt es sich sehr verbreitet; sein wichtigstes Auftreten jedoch ist dasjenige als Chlornatrium oder Kochsalz, $NaCl$. Dieses bildet als „Steinsalz“, stellenweise fast rein, gewöhnlich indessen gemengt mit Thon, Anhydrid, Gyps oder Mergel mächtige Lager und Stöcke in mehreren Gebirgsformationen; es findet sich aufgelöst in Quellen („Kochsalz“), manchen Landseen und im Meere („Seesalz“). Die Asche der in Salzwässern wachsenden Pflanzen ist meist sehr reich an Natronsalzen; in den Landpflanzen tritt das Natrium jedoch fast ganz gegen das Kalium zurück. Der Thierkörper enthält dagegen Natrium in allen seinen Theilen, so dass die Asche thierischer Flüssigkeiten bis zu 75 Proc. aus Chlornatrium besteht. Als weitere praktisch wichtige Vorkommnisse sind der Chilisalpeter, NO_3Na , sowie der Kryolith, AlF_6Na_3 , zu nennen. — Das Natriumcarbonat CO_3Na_2 , die Soda, findet sich namentlich in den Natronseen Aegyptens und war unter der Benennung Nitrum schon im Alterthum bekannt, wurde aber nicht von der Pottasche CO_3K_2 unterschieden; man betrachtete die beiden Substanzen nur als Varietäten, und stellte daher die auch aus der Asche von See- und Strandpflanzen gewonnene Soda mit der Pottasche aus Landpflanzen und dem Kaliumcarbonat aus geglühtem Weinstein einfach neben einander.

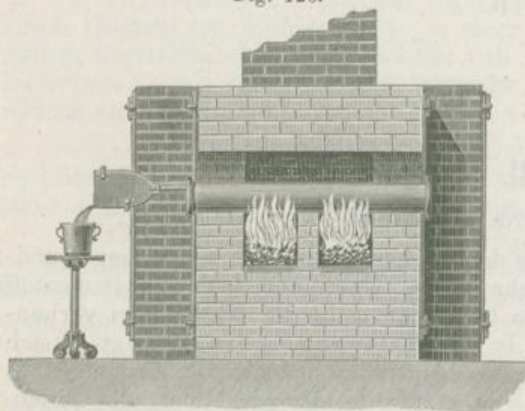
Die Erkenntniss des Natrons als eines eigenartigen Alkalis gewann man erst bei der Untersuchung des Kochsalzes. Die Wahrnehmung, dass durch die Vereinigung von Säure und Alkali salzartige Verbindungen entstehen, führte schon im 17. Jahrhundert zu der Ansicht, es

müsse im Kochsalz neben der daraus darstellbaren Salzsäure ein alkalischer Körper enthalten sein.

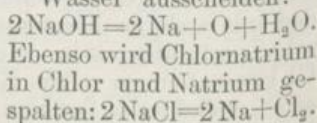
Den sicheren Nachweis dafür, dass diese Base des Kochsalzes von dem Alkali der Landpflanzen verschieden sei, erbrachte Duhamel 1736, welcher die Identität des Natrons aus Kochsalz mit dem ägyptischen „Natrium“ und der spanischen „Soda“ feststellte. Man nahm dann wahr (Marggraf 1758), dass die Base des Kochsalzes der nichtleuchtenden Flamme eine gelbe Farbe ertheile, während die Flammenfärbung der Pottasche bläulich war; dass die Verwandtschaft des Natrons zu Säuren geringer sei, als diejenige des gewöhnlichen Alkalis, und andere Unterschiede mehr.

Die Isolirung des metallischen Natriums gelang H. Davy 1807,

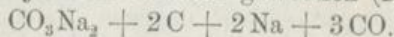
Fig. 126.



gleichzeitig mit derjenigen des Kaliums, durch Elektrolyse des Natronhydrats. Durch den galvanischen Strom wird geschmolzenes Natronhydrat zerlegt in metallisches Natrium, das am negativen Pol (Kathode) in Form silberglänzender Kugeln auftritt, während sich am positiven Pol (Anode) Sauerstoff und Wasser ausscheiden:



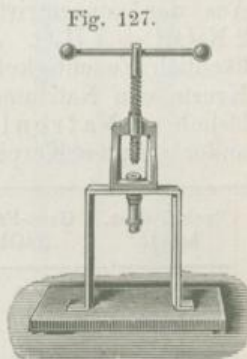
Gay-Lussac und Thénard zeigten 1808, dass man das Natronhydrat auch durch Eisen bei Weissglut zerlegen kann und Brunner stellte es zuerst durch sehr starkes Erhitzen eines Gemisches von Natriumcarbonat mit Kohle in eisernen Flaschen dar. Auf letztere Weise wird es noch jetzt im Grossen gewonnen (Fig. 126):



Für die Herstellung des Natriums werden 30 kg trockenes Natriumcarbonat, 13 kg Holzkohle und 5 kg Kreide sorgfältig gemischt und in einer meterlangen, cylindrischen Eisenretorte, welche vor dem directen Feuer durch Thonröhren geschützt ist, auf starke Weissglut erhitzt. Es entweicht zuerst Kohlenoxyd, dann Natriumdampf, welcher sich zunächst in einer mässig gekühlten Vorlage verdichtet, worauf das noch flüssige Natrium unter Steinöl aufgefangen wird. Mit Vortheil und bei etwas niedrigerer Temperatur lässt sich auch Aetznatron durch Kohle reduciren: $\text{NaOH} + \text{C} = \text{Na} + \text{H} + \text{CO}$. Man schmilzt das Metall unter Steinöl um, presst es durch leinene Beutel und giesst es in Barren. Die Ausbeute beträgt, wegen der nie vollständigen Mischung der Materialien etc. nur 40 Proc. der theoretischen.

Das Natrium ist ein silberweisses stark glänzendes Metall, das beim Umschmelzen in einer geschlossenen, mit Wasserstoff gefüllten Röhre zu spitzen Octaedern erstarrt. Das spec. Gew. ist 0.97 bei 0°, der Schmelz- und Erstarrungspunkt liegt bei 97.6° und der Siedepunkt bei etwa 742°.

Bei starker Kälte ist das Metall ziemlich hart, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen weich und sehr dehnbar. In dünnen Schichten ist der Dampf farblos, in dickeren schwach gefärbt. An völlig trockner Luft verändert sich das Natrium nicht und lässt sich daher in gut verschlossenen Flaschen auch ohne eine Steinöl- (besser Paraffinöl-)schicht aufbewahren; dagegen läuft es an feuchter Luft rasch an, zerfließt zunächst zu Natronhydratlösung und geht dann unter Aufnahme von Kohlendioxyd in das feste verwitternde Natriumcarbonat über. An der Luft in kleinen Stücken entzündet, verbrennt das Natrium mit hellem Glanz zu Natriumoxyd Na_2O . Das Wasser wird energisch zerlegt, indem das Metall geschmolzen auf dessen Oberfläche rotirt: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$; verhindert man das Rotiren des Natriums auf dem Wasser, z. B. durch zwischengeschobenes Fließpapier, so tritt Entzündung und Verpuffung ein. Mit vollkommen trockenem Chlorgas verbindet sich das Natrium erst bei höherer Temperatur zu NaCl , und verhält sich ebenso sehr indifferent gegen Brom und Jod. Das Natrium reducirt zahlreiche Metalloxyde und Chloride, wovon man namentlich für die Gewinnung von metallischem Aluminium Gebrauch machte. Letzterem Umstande ist es auch zu verdanken, dass das Natrium neuerdings zu einem verhältnissmässig wohlfeilen Körper geworden ist. Da das Natrium sich bei vielen Reactionen mit einem Ueberzug bedeckt, welcher seine weitere Einwirkung verhindert, benutzt man es oft in Drahtform, indem man das weiche Metall vermittelst einer Natriumpresse (Fig. 127) als Draht in ein untergestelltes passendes Gefäss hineinpresst. Fein zertheiltes Natrium erhält man auch, wenn man dasselbe unter Xylol schmilzt, durch starkes Schütteln in Tropfenform bringt und sodann erkalten lässt.



Natriumwasserstoff, Na_2H_2 . Leitet man Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck über geschmolzenes Natrium bei 300 bis 420°, oder erhitzt man das Metall in einer Wasserstoffatmosphäre, so nimmt dasselbe sein 237faches Volum vom Gase auf, indem die Formel Na_2H_2 237 Volume Wasserstoff auf 1 Metallvolum verlangt. Wasserstoffnatrium ist silberweiss, weich wie das Natrium selbst, schmilzt jedoch etwas leichter als dieses und wird kurz vor dem Schmelzen spröde und pulverisirbar. Spec. Gew. 0.959. Unter 760^{mm} beginnt es oberhalb 420° auch in einer Wasserstoffatmosphäre zu dissociiren.

Sauerstoffverbindungen des Natriums.

Natriummonoxyd, Na_2O . Durch Verbrennen von Natrium und Glühen des Products mit überschüssigem Natrium. Graue, schwer schmelzbare Masse, die sich mit Wasser sehr energisch verbindet.

Natriumhydroxyd, Natronhydrat, Aetznatron, NaOH . Lässt sich in sehr reinem Zustande erhalten, wenn man in einer Silberschaale Natrium mit Wasser zusammenbringt, die dickflüssige Masse bis

auf Rothglut erhitzt und noch geschmolzen in Stangen giesst. Im Laboratorium stellt man Aetznatron häufig dar, indem man mässig concentrirte Sodalösung mit Kalkhydrat behandelt ($\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CO}_3\text{Ca}$) und vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat abfiltrirt; die Lösung (Natronlauge) wird für manche Zwecke direct benutzt, für andere zur Trockene (bis zum spec. Gew. 1.9, so dass sie beim Erkalten erstarrt) eingedampft. Das im Handel vorkommende Aetznatron (als sog. weisse kaustische Soda seit etwa 1860 Gegenstand grösserer Fabrication) wird grösstentheils direct beim Leblancverfahren (s. u. Soda), neuerdings auch durch Elektrolyse von Kochsalzlösung gewonnen.

Natriumoxydhydrat ist eine weisse, faserig krystallinische, spröde Masse, vom spec. Gew. 2.13, schmilzt bei Dunkelrothglut zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei Weissglut unter Zersetzung. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt unterhalb 0° das Hydrat $2\text{NaOH} + 7\text{H}_2\text{O}$. An der Luft ziehen grössere Stücke zuerst oberflächlich Feuchtigkeit an und bedecken sich dann mit einer trockenen Kruste von Natriumcarbonat. In Wasser ist das Natronhydrat äusserst löslich zu Natronlauge, deren Procentgehalt sich bei Abwesenheit anderer fester Körper direct aus dem specif. Gew. ermitteln lässt:

Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. NaOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. NaOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. NaOH
1.056	5	1.226	20	1.438	40
1.115	10	1.276	25	1.540	50
1.170	15	1.332	30	1.643	60

Das Natronhydrat findet vor allem Verwendung in der Seifenindustrie, indem es durch die Verseifung von Fetten die Natron- oder Kernseifen liefert; seine anderweitige Benutzung ist eine sehr vielseitige (Alizarin, Carbonsäuregewinnung, Holzstoffbereitung, Oxalsäure etc.).

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 . Wird erhalten, indem man Natrium in Aluminiumgefässen, in einem getrockneten Luftstrom nicht über 300° bis zum constanten Gewicht erhitzt. Weisse Masse, die sich leicht unter Sauerstoffentwicklung in Wasser löst; aus einer eiskalten Lösung scheidet sich dagegen im Exsiccator ein Hydrat $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ab. Das Natriumsuperoxyd gibt zwar beim Erhitzen für sich nur schwer Sauerstoff ab; greift indessen auch schwer oxydirbare Stoffe leicht an, und ist daher in der Glühhitze oft mit Vortheil verwendbar. Es verwandelt Chrom- und Manganoxyd sofort in Säuren und oxydirt, mit der Hälfte seines Gewichts an Soda gemengt, schwefelhaltige Mineralien beim Erhitzen auf höhere Temperatur in wenigen Minuten. Zu analytischen Zwecken wird es daher neuerdings empfohlen. Auch als Bleichmittel findet es Verwendung.

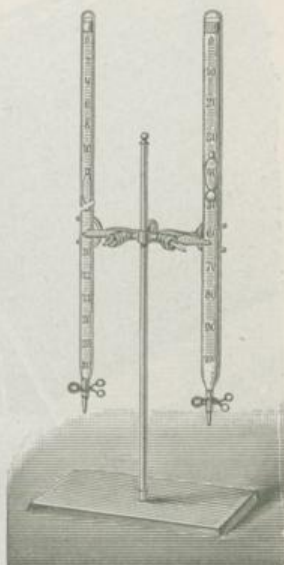
Natrylhydroxyd, NaHO_2 , entsteht beim Uebergiessen des Superoxyds mit Alkohol als weisses sandiges Pulver, das Sauerstoff schon bei ganz gelindem Erwärmen abgibt. (Berl. Ber. 27, 2297.)

Volumetrische oder Maassanalyse. — Alkalimetrie.

Freies oder auch an Kohlensäure gebundenes Alkali lässt sich quantitativ bestimmen, wenn man feststellt, wie viel Cubikcentimeter einer wässrigen Säurelösung von bekannter Stärke („Titer“, der für grössere Mengen einer jeden zu verwendenden Maassflüssigkeit von vornherein ermittelt wird) dazu erforderlich sind, das Alkali zu sättigen. Von der zu untersuchenden Substanz wägt man einige Gramme ab, löst sie in Wasser auf und fügt als „Indicator“ Lakmустinctur (oder einen der anderen geeigneten Farbstoffe) hinzu. Die saure Titerflüssigkeit lässt man dann zu der Lösung tropfenweise aus Büretten (Fig. 128) zulaufen, welche durch den Druck auf einen „Quetschhahn“ leicht unten zu öffnen sind. Jeder Tropfen der titrirten Säure erzeugt an der Einfallsstelle Rothfärbung der Lakmустinctur, welche beim Umschütteln verschwindet, solange das Alkali noch nicht vollständig durch die Säure gesättigt ist; sobald aber dieser Augenblick eintritt, erzeugt der geringste Ueberschuss der einfließenden Säure dauernde Rothfärbung des Lakmus. Liest man nunmehr an der graduirten Bürette die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure von bekanntem Wirkungswerthe ab, so kann man das Gewicht des in der abgewogenen Substanzprobe effectiv vorhanden gewesenen Alkalihydrats etc. mit grosser Genauigkeit berechnen. Auf dieselbe Weise lässt sich umgekehrt die Stärke aller wässrigen Säuren leicht und sicher ermitteln, indem man dieselben mit alkalischen Titerflüssigkeiten (oder „Normallösungen“) unter Zusatz von Lakmus etc. bis zu dem Augenblick titrirt, wo das anfänglich durch die Säure geröthete Lakmus blau wird.

Für alkalimetrische Zwecke stellt man die Normallösungen gewöhnlich in der Stärke her, dass 1 Cubikcentimeter derselben 1 Aequivalentgewicht der betreffenden trockenen Substanz in Milligrammen in Lösung hat. So enthält 1 cm^3 „Normalsalzsäure“ $\text{ClH} = 35.4 + 1$ oder 36.4 Milligramm trockenen Chlorwasserstoff; 1 cm^3 „Normalnatronlauge“ NaOH enthält $= 23 + 16 + 1$ oder 40 Milligramm trockenen Natriumoxydhydrats gelöst: so dass also gleiche Volumina dieser beiden Lösungen sich gegenseitig sättigen: $\text{ClH} + \text{NaOH} = \text{ClNa} + \text{H}_2\text{O}$. Titrirt man nun z.B. die Lösung einer Natronlauge von unbekannter Stärke mit Normalsalzsäure, und verbraucht hierbei bis zum Augenblick der Sättigung (an der Rothfärbung kenntlich) gerade 10 Cubikcentimeter der sauren Normallösung, so ergibt sich aus dem Vorstehenden, dass in der Natronlauge $10 \times 40 = 400$ Milligramm, oder 0.4 Gramm NaOH enthalten gewesen sind. — Die meisten Titrationen bedürfen zu ihrer Ausführung nur weniger Minuten.

Fig. 128.

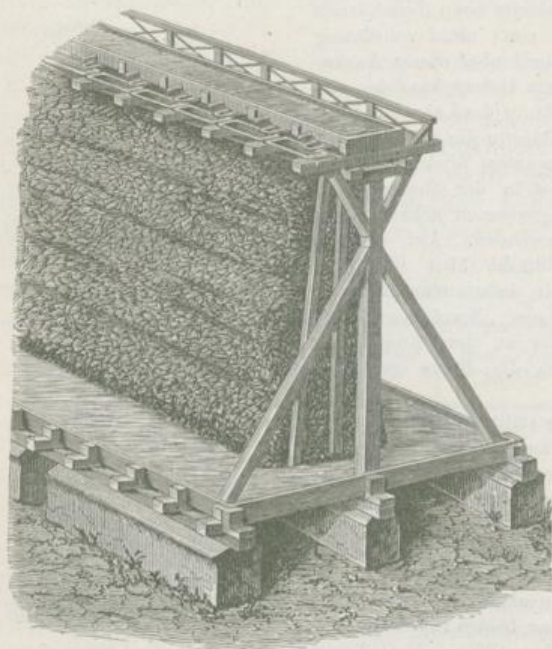


Halogenverbindungen des Natriums.

Chlornatrium, Steinsalz, Kochsalz, NaCl . Chlornatrium, dessen Vorkommen bereits oben (S. 333) besprochen wurde, findet sich als Steinsalz und als Salzsoole in reichlichster Menge in der obersten Schicht des Erdkörpers. Mächtige Steinsalzlager, die durch Verdunsten von Meerwasser entstanden sind, trifft man in den Tertiargebilden der Karpathen und in Siebenbürgen; in Salzburg, Steiermark und Tirol; in den Provinzen Sachsen und Brandenburg; es gibt wenige Länder, welche solche Lagerungen ganz entbehren müssen. Reines Steinsalz (mit 90–100 Proc. NaCl) wird bergmännisch gewonnen; noch öfter führt

man Wasser in die Ausbohrungen des Salzlagers ein, pumpt die mit Kochsalz gesättigte Soole aus und dampft sie zur Krystallisation ein. Die natürlichen Salzquellen sind derartige, freilich oft nur schwache Soolen; man lässt dieselben, zur möglichsten Ersparung von Brennmaterial, durch langsames Herunterrieseln über die haushoch aufgeschichteten Reisigbündel der Gradirwerke, an freier Luft möglichst eindunsten (Gradirprocess, Fig. 129); nach wiederholtem Gradiren

Fig. 129.



ist die Salzsoole so concentrirt, dass man sie in mächtigen Pfannen aus Eisenblech zur Krystallisation versieden kann.

Das reichste Vorkommen von Chlornatrium ist dasjenige im Meerwasser, welches 3.5 Proc. (stiller Ocean) bis 3.63 Proc. (atlantischer Ocean) feste Salze enthält; die Salze des atlantischen Oceans bestehen durchschnittlich aus etwa 77 Proc. Chlornatrium, 8 Proc. Chlormagnesium, 5 Proc. Magnesiumsulfat, 4.5 Proc. Calciumsulfat, 4 Proc. Chlorkalium, 1.5 Proc. Bromnatrium und -magnesium; in sehr geringen Mengen, meistens nur spurenweise, sind auch Verbindungen vieler anderer Elemente gelöst (vgl. S. 271). In süd-

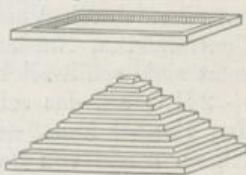
lichen Ländern, welche arm an Salzlagern sind, lässt man das Meerwasser in ein System von ausgegrabenen Becken mit undurchlässigem Thonboden einfließen und dort meistens lediglich durch die Sonnenwärme zur Krystallisation eindunsten; in den ersten Bassins scheiden sich Gyps und Thon ab, hierauf krystallisirt fast reines Chlornatrium (Seesalz) aus und die letzten Mutterlaugen enthalten neben Chlornatrium Magnesiumsulfat, aus welcher Mischung man durch starke Abkühlung Natriumsulfat gewinnt ($2 \text{ NaCl} + \text{SO}_4 \text{ Mg} = \text{SO}_4 \text{ Na}_2 + \text{MgCl}_2$). Der Salzgehalt einiger Landseen, deren Wasser verdunstet, ist sehr bedeutend; so beträgt z. B. derjenige des „todten Meers“ 22.3 Proc.

In vollkommen trockenem Chlorgas kann man Natrium schmelzen, ohne dass es seinen Glanz einbüsst und die Vereinigung zu NaCl tritt erst bei höherer Temperatur ein; in feuchtem Chlorgas dagegen entzündet sich Natrium von selbst. Zur Darstellung chemisch reinen Chlornatriums leitet man in eine kalt gesättigte und filtrirte Kochsalzlösung

Salzsäuregas, wobei sich das in concentrirter Salzsäure kaum lösliche Chlornatrium in kleinen glänzenden Krystallen ausscheidet: es wird mit concentrirter Salzsäure gewaschen, getrocknet und im Platintiegel gegläht. — Man kann auch reine Soda mit Salzsäure neutralisiren, eindampfen und glühen.

Das Chlornatrium kommt als Steinsalz gewöhnlich in grösseren Massen mit hexaedrischer Spaltbarkeit vor, bisweilen auch in schön ausgebildeten Würfeln. In eben solchen scheidet sich das Kochsalz beim Eindampfen seiner Lösung aus, indem sie bei langsamer Krystallisation an der Oberfläche der Lösung sich in treppenartigen, innen hohlen Pyramiden aneinander lagern (Fig. 130). Das spec. Gew. der Krystalle ist 2.16 bei 0°. Kochsalz schmilzt bei 850° und verdampft bei Weissglut ziemlich rasch. 100 Theile Wasser lösen bei 0° = 35.5 Theile Chlornatrium, bei 100° = 39.2 Theile, und bei 109.7°, wo die gesättigte Lösung siedet, = 40.3 Theile; so dass also die Löslichkeit des Chlornatriums in der Wärme kaum zunimmt. Kühlt man eine gesättigte Chlornatriumlösung durch eine Kältemischung ab, so scheiden sich monocline Krystalle $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ aus, bis die Temperatur auf -22° gesunken ist, worauf der ganze Rest der Lösung zu Krystallbüscheln $\text{NaCl} + 10\text{H}_2\text{O}$ erstarrt. Reines geglähtes Chlornatrium ist an der Luft vollkommen beständig; Feuchtigkeit zieht es nur in Gegenwart zerfliesslicher Magnesiumsalze an. In Alkohol oder Aether löst es sich nicht.

Figur 130.



Ein Mensch verbraucht jährlich etwa 10 Proc. seines Gewichts an Kochsalz. Wichtig ist dasselbe sodann namentlich für die Sodafabrication, und daneben für die Bereitung von Salzsäure. Ferner dient es der Viehzucht, der Gerberei, als Conservierungsmittel u. s. w.

Bromnatrium, NaBr . Gleicht dem Kochsalz vollständig; krystallisirt monoclin mit $2\text{H}_2\text{O}$, oberhalb 30° jedoch wasserfrei in Würfeln. Durch Glühen verändert es sich nicht. In Alkohol schwer löslich.

Jodnatrium, NaJ . Unterhalb 40° monoclin mit $2\text{H}_2\text{O}$, oberhalb wasserfreie Würfel. In Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Fluornatrium, NaF . Würfel, in etwa 25 Theilen Wasser löslich.

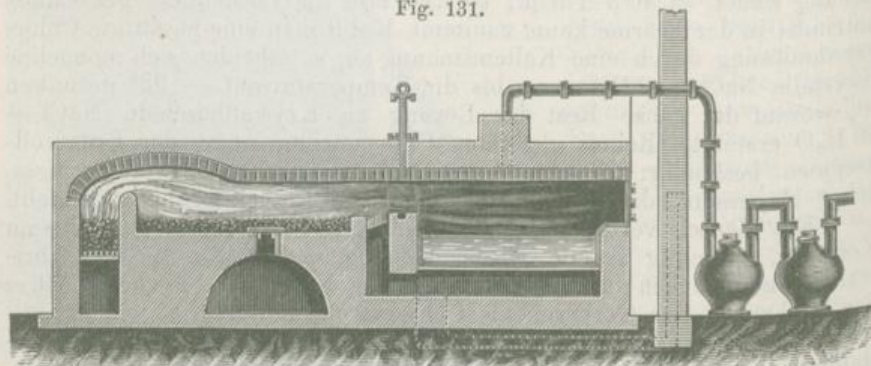
Salze des Natriums mit Oxysäuren.

Chilisalpeter, Natriumnitrat, NO_3Na . Ist neben dem Chlornatrium dasjenige Natronsalz, auf dessen natürliches Vorkommen man durchaus angewiesen ist. Es findet sich an der regenlosen Westküste Südamerikas, am reichlichsten zwischen dem 19 und 24° s. Br., in Peru und Bolivia. Von Chili aus wird er in den Handel gebracht (daher die Benennung). In einer Ausdehnung von 250 Kilometern bildet der Natronsalpeter dünne, mit Thon bedeckte Lager und wird durch Auslangen und Krystallisirenlassen gereinigt. Seine durchsichtigen, würfelähnlichen Rhomboeder sind mit Kalkspath isomorph; specif. Gew. 2.26; Schmp. 316° . In Wasser ist er sehr leicht löslich. Man verwendet den Natronsalpeter zur Darstellung von Salpetersäure, Kalisalpeter und

von Natriumnitrit, NO_2Na , in welches er beim Glühen mit Eisen, Kohle etc. leicht übergeht. Letzteres Salz bildet farblose kleine Krystalle, die namentlich für die Herstellung organischer Azofarbstoffe verwendet werden und sich gleichfalls in Wasser sehr leicht lösen.

Soda, Natriumcarbonat, kohlensaures Natron, CO_3Na_2 . Natronhaltige Gesteine werden durch Wasser und Kohlensäure unter starkem Druck und in der Wärme zersetzt, indem Natriumcarbonat entsteht, das (oft zugleich mit Natriumchlorid und Natriumsulfat) in den alkalischen Mineralquellen (Ems, Karlsbad) auftritt. Mitunter sammeln solche Quellen sich in Becken ohne Abfluss an, und dann entstehen durch Verdunsten des Wassers die Natronseen (Aegypten und Centralafrika, Nordamerika und besonders Californien). Aus diesen Seen setzt sich schliesslich vier-drittel-kohlensaures Natron $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{CO}_3\text{NaH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ab, das schon vor langen Zeiten in Aegypten als „Trona“ in den Handel kam. — Auch die Asche mancher Seepflanzen, Tange und Algen, sowie von Salicorniaarten etc., die auf Salzboden wachsen, ent-

Fig. 131.



hält Soda in reichlicher Menge, und solche ist während geraumer Zeit aus Südfrankreich und namentlich aus Spanien in den Handel gekommen. — Kalkreicher Boden wird an der Meeresküste und in salzliefernden Districten leicht sodahaltig: $\text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{NaCl} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CaCl}_2$, und man findet daher an manchen Orten (Ungarn, Indien) soda-reiche Salzauswitterungen von localer Bedeutung. Zur Zeit ist auf dem Weltmarkt die natürliche Soda ganz durch die künstliche verdrängt, und erst neuesterdinge erscheinen einige grössere Vorkommnisse von Bedeutung für die Zukunft, namentlich der seit 1886 genauer untersuchte Owen's Lake in Californien, ein See, dessen durch den Owen's river zugeführter Sodagehalt auf ca. 50 Millionen *t* geschätzt wird.

Bei wachsendem Verbrauch der Soda zwang ein fühlbarer Mangel an diesem für die Industrie äusserst wichtigen Salze Frankreich gegen Ende des vorigen Jahrhunderts zur Ausarbeitung eines Verfahrens, dasselbe aus Chlornatrium billig und gut herzustellen; das Leblanc'sche Verfahren der Sodagewinnung (1794) genügt sofort sehr weitgehenden Anforderungen und lieferte lange Zeit so gut wie ausschliess-

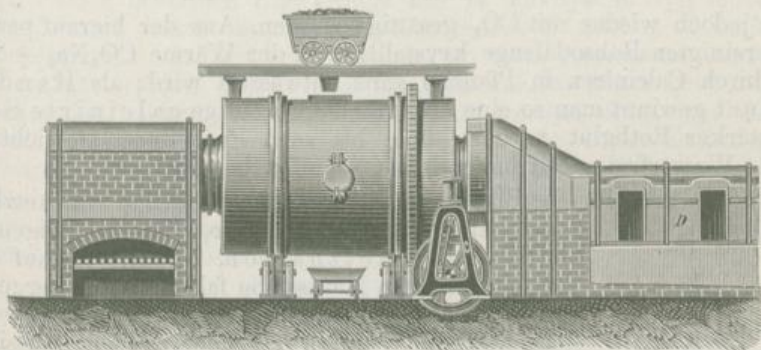
lich die Handelssoda, sowie die technisch so wichtige Salzsäure; seit 1866 entstand ihm jedoch ein gefährlicher Concurrent im Ammoniak-sodaproceß mit Hilfe dessen jetzt in Deutschland etwa 80 Proc. der Soda producirt werden. Aber auch dieses Verfahren wird neuerdings durch die elektrolytischen Processe (s. u.) bedroht.

I. Das **Leblanc'sche Sodaverfahren** besteht in der Herstellung von Natriumsulfat (aus Kochsalz und Schwefelsäure), Ueberführung desselben in rohes Natriumcarbonat (durch Schmelzen mit Kohle und natürlichem Calciumcarbonat), Reinigung der Rohsoda und Aufarbeitung der Sodarückstände.

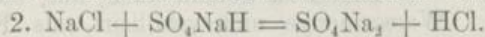
Zur Darstellung des Natriumsulfats in den Sulfatöfen (Fig. 131) übergießt man grobkörniges Kochsalz (2 Mol.) in schwach erwärmten Pfannen mit Schwefelsäure (1 Mol.). Unter Chlorwasserstoffentwicklung hat man zuerst:



Fig. 132.



Das Natriumbisulfat geht dann, in Muffeln stärker geglüht, mit dem zweiten Chlornatriummolecul in neutrales Sulfat über:



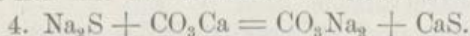
Der hierbei entweichende Chlorwasserstoff wird in einem System von säurefesten Thongefäßen durch einen entgegenfließenden Wasserstrom aufgenommen, so dass das entweichende Salzsäuregas zuerst mit fast schon gesättigter wässriger Lösung, dann mit reinem Wasser in Berührung kommt; schliesslich absorbiert man es in Coaksthürmen (Fig. 49 auf Seite 141), durch welche Wasser herunter rieselt, neuerdings aber auch in Thonthürmen, welche mit durchlöchernten Platten ausgesetzt sind und daher als „Plattenthürme“ bezeichnet werden (Salzsäure des Handels; Hauptverwendung: für Chlor und Chlorkalk).

Seltener wird das Chlornatrium durch directe Einwirkung von schwefliger Säure, Wasserdampf und Luft in eisernen Cylindern in Sulfat umgewandelt, indem man die Schwefelsäurefabrication umgeht; dieses Verfahren (Hargreaves) hat jedoch im Allgemeinen keine Verbreitung gefunden, da seine Anlage kostspielig ist und eine Einschränkung des Betriebs, je nach den äusseren Umständen, nicht ermöglicht.

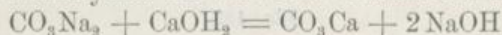
Die Umwandlung des Natriumsulfats in Rohsoda geschieht meistens in einem grossen, zur völligen Mischung der Materialien fortwährend rotirenden Cylinderofen, durch dessen mittleren feuerfest ausgemauerten Canal die Feuerungsgase beständig hindurchströmen (Fig. 132). In diesen Oefen, welche den früheren Handbetrieb ersetzt haben, schmilzt man das Sulfat mit magerer Kohle und zerstücktem Kalkstein; durch die Kohle findet zunächst Reduction des Sulfats zu Natriumsulfid statt:



Dieses setzt sich mit dem Kalkstein zu Soda und unlösl. CaS um:



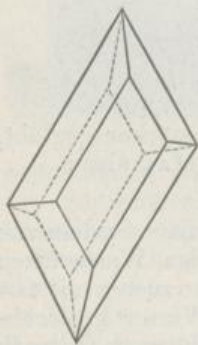
Die Schmelze wird mit wenig Wasser ausgelaugt. Ein nothwendiger Ueberschuss von Aetzkalk (aus überschüssigem Kalkstein und durch reducirende Kohle entstanden) löscht sich mit dem Wasser, treibt dadurch die Schmelze auseinander und erleichtert das Auslaugen ganz wesentlich; das aus diesem Kalkhydrat mit der Soda entstandene Aetznatron:



muss jedoch wieder mit CO_2 gesättigt werden. Aus der hierauf passend vorgereinigten Rohsodalange krystallisirt in der Wärme $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$, das durch Calciniren in Pfannen ganz entwässert wird; als Handelsproduct gewinnt man so eine ungefähr 98procentige calcinirte Soda. Bei starker Rothglut verliert diese bis zu 1 Proc. ihres Gewichts an CO_2 . Wasserfreies Natriumcarbonat schmilzt bei 850° .

Sorgt man für die Bildung einer genügenden Menge von Aetzkalk, dann liefert die Sodaschmelze, wie aus Obigem erklärlich, sofort Aetznatron, NaOH , das auf diese Weise in grossem Maassstabe fabrikmässig hergestellt wird. Diese Fabricationsmethode ist bisher wenigstens noch nicht durch ein anderes sehr aussichtsreiches Verfahren, die Elektrolyse von wässrigen Chlornatriumlösungen, verdrängt worden (s. u.).

Fig. 133.



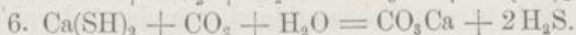
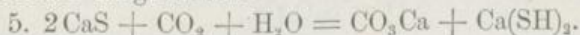
Die Soda kommt auch, aus einer genügenden Wassermenge umkrystallisirt, als Krystallsoda, $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, in den Handel. Diese leichter in Wasser lösliche und bekannteste Form des Natriumcarbonats (wegen ihres sehr in's Gewicht fallenden Wassergehalts für weitere Transporte nicht geeignet) krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur und in grossen monoclinen Prismen (Fig. 133), die an der

Luft zu $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verwittern; da trocken wie in Lösung noch weitere Hydrate des Natriumcarbonats, die von der Temperatur abhängen, existiren, ist dessen Löslichkeit in Wasser bei 38° am grössten (100 Theile Wasser lösen bei $38^\circ = 51$ Theile CO_3Na_2 ; bei 0° lösen sich nur 7 Theile, bei 104° , dem Siedepunkt der Lösung, 45 Theile CO_3Na_2 in 100 Wasser).

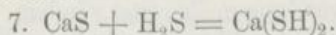
Beim Auslaugen der nach Gleichung 4 gebildeten Sodaschmelze mit wenig Wasser hinterbleiben die „Sodarrückstände“, die wesentlich aus Schwefelcalcium, CaS , bestehen. Da man mindestens ebenso vielen Rückstand erhält, als Soda, häufte sich derselbe in grossen Halden um

die Sodafabriken an, vergiftete durch Schwefelwasserstoff-Entwicklung Luft und Flüsse und entzog dem Sodaprozess fortwährend allen Schwefel. Die Aufarbeitung dieser Abfälle blieb für die Praxis lange ein ungelöstes Problem. Seit 1888 ist es Chance in England vollkommen geglückt, den Schwefel der Sodarückstände durch ein in Anlage und Ausführung wohlfeiles Verfahren in Schwefelwasserstoff, H_2S , umzuwandeln, den man verbrennt ($\text{H}_2\text{S} + 3\text{O} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), dann in den Bleikammerprocess einführt und so fast quantitativ wieder in Schwefelsäure umsetzt.

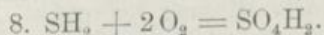
Kohlendioxyd wirkt auf Schwefelcalcium bei Gegenwart von Wasser nämlich so, dass zuerst Calciumsulphydrat entsteht; bei einem Ueberschuss von Kohlendioxyd wird das Sulphydrat zersetzt und sämtlicher Schwefelwasserstoff ausgetrieben:



Zur Verarbeitung des Sodarückstandes, rührt man denselben mit Wasser zu einem dünnen Brei an, beseitigt die wenigen groben Theile durch Sieben desselben und bringt ihn in ein System von hohen Cylindern, durch welche man die an Kohlendioxyd reichen Kalkofengase hindurchpumpt. In den Sodafabriken, wo auch Aetznatron oder Aetzkali erzeugt werden, bedarf man für jede einzelne dieser beiden Operationen schon mehr Aetzkalk, als gebrannt werden muss, um die zur Zersetzung des Sodarückstandes erforderliche Menge von Kalkofengasen zu liefern. Der beim Chanceprocess aus dem ersten Cylinder sich entwickelnde, noch stark verdünnte Schwefelwasserstoff trifft im zweiten Cylinder auf frischen Sodarückstand und wird dort unter Bildung von Calciumsulphydrat absorbiert:



Hierbei entweichen die in den Kalkofengasen angehäuften nutzlosen Beimengungen von Stickstoff u. s. w. in die Luft. Schliesslich treibt man aus dem zweiten Cylinder den Schwefelwasserstoff durch Kohlendioxyd (wiederum nach Gleichung 6) vollständig aus und fängt ihn in einem grossen Gasometer auf, dessen Sperrwasser durch eine Schicht hochsiedenden Steinöls bedeckt ist. Man erhält in der Praxis so ein Gas mit etwa 33 Proc. Schwefelwasserstoff. Dasselbe kann nach dem Vorschlag von Claus zu SO_2 verbrannt und hierauf in den Bleikammern wieder in Schwefelsäure (S. 183) zurückgeführt werden, in welcher Form man dann 90 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels wiedergewinnt:



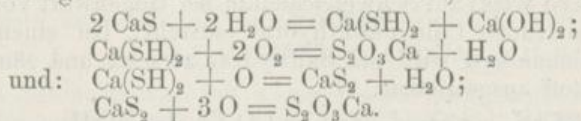
Der Rückstand in den Cylindern besteht zuletzt hauptsächlich aus kohlen-saurem Kalk in Schlammform, mit 2–3 Proc. Natriumcarbonat, und kann sofort wieder (nach Gleichung 4) zur Sodaschmelze dienen; ausserdem ist derselbe vorzüglich zur Cementfabrication geeignet.

Dergestalt ist das Leblanc-Sodaverfahren, die erforderliche Schwefelsäurefabrication inbegriffen, ein Kreisprocess, in den man als Ausgangsmaterialien nur Kochsalz und Kohle einzuführen hat; Salpeter, Schwefel und Calciumcarbonat sind nur die Vermittler der Umsetzungen

und werden bis auf einen kleinen Verlust, den man leicht decken kann, immer wiedergewonnen. —

Der nach dem Chance-Verfahren aus den Sodartückständen erhaltene Schwefelwasserstoff lässt sich nach dem Verfahren von C. F. Claus auch in sehr reinen Schwefel (S. 168) überführen.

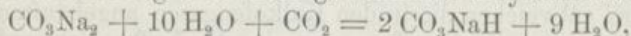
An verschiedenen Orten werden die Sodartückstände auf Natriumthiosulfat verarbeitet. Wasser und Luft wirken wesentlich nach folgenden Gleichungen auf die Sodartückstände ein, so dass S_2O_3Ca entsteht:



Ist die Bildung von Calciumthiosulfat in den Schwefellaugen möglichst vorgeschritten, so versetzt man sie mit Natriumsulfatlösung; Gyps fällt aus und Natriumthiosulfat (Antichlor) bleibt in der Lauge, die zur Krystallisation eingedampft wird (vgl. S. 191).

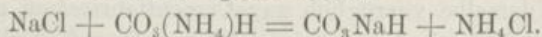
II. Auf der Herstellung von Natriumbicarbonat, doppelt kohlensaurem Natron, CO_3NaH , aus Kochsalz, Ammoniak und Kohlendioxyd beruht der **Ammoniak-Sodaprocess**. Derselbe ist im Princip seit mehreren Jahrzehnten bekannt, konnte jedoch nach vielen vergeblichen Versuchen erst seit 1866, durch Verbesserung der Apparate, welche hier eine ganz entscheidende Bedeutung für die Ergiebigkeit der Production haben, mit dem Leblanc-Verfahren erfolgreich concurriren.

Was zunächst das Natriumbicarbonat, CO_3NaH , anbetrifft, so ist dieses in manchen Mineralwassern vorhanden und wird am bequemsten für anderweitige Verwendungen bereitet, indem man Kohlendioxyd in concentrirte Sodalösung oder über gewöhnliche Krystallsoda leitet:

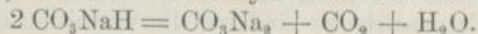


wobei das freiwerdende Wasser die Verunreinigungen der benutzten rohen Soda fortwäscht. Das Bicarbonat des Ammoniak-Sodaprocesses wird, um es für sich zu reinigen, aus warmem Wasser unter Druck umkrystallisirt. Natriumbicarbonat bildet ein weisses Pulver oder krystallinische Krusten. 100 Theile Wasser lösen CO_3NaH : bei $0^\circ = 6.9$ Theile, bei $15^\circ = 8.9$ Theile, bei $60^\circ = 16.4$ Theile. In Salzlösungen ist das Natriumbicarbonat noch schwerer löslich, als in Wasser. Beim Erhitzen zerfällt es sehr leicht in Natriumcarbonat, Kohlendioxyd und Wasser.

Der Ammoniak-Sodaprocess beruht nun darauf, dass man in eine kalt gesättigte Kochsalzlösung successive Ammoniak und unter Druck Kohlendioxyd einleitet: Chlornatrium und Ammoniumbicarbonat setzen sich dann grossentheils mit einander um, und es scheidet sich das gebildete Natriumbicarbonat (bis zu 80 Proc. der Theorie) krystallinisch aus, während Chlorammonium gelöst bleibt:



Das auskrystallisirte Natriumbicarbonat wird durch Calciniren in Soda verwandelt, indem Kohlendioxyd und Wasserdampf entweichen:



So einfach diese Operation zu sein scheint, bietet sie doch, da man das entweichende Kohlendioxyd und das Ammoniak aus dem anhaftenden, nicht ganz umgesetzten Ammoniumbicarbonat wieder in den Betrieb einführen muss, gewisse technische Schwierigkeiten. Aus dem gelösten Chlorammonium wird die Hauptmenge des Ammoniaks durch Kochen mit Kalkmilch regeneriert. Hiernach bleibt schliesslich nur Chlorealciumlösung übrig, welche vorläufig keinen besonderen Werth hat; es ist eine Hauptfrage für den allseitigen Erfolg des Ammoniak-Sodaprocesses, aus diesem Chlorealcium auf wohlfeile Art Salzsäure und Chlor (vgl. S. 136) herzustellen. Bisher ist diese Aufgabe jedoch an dem hierzu erforderlichen allzu grossen Kohlenverbrauch gescheitert.

Bis zum Ende der 70er Jahre wurde die Soda (einschliesslich Aetznatron und Bicarbonat) fast ausschliesslich nach dem Leblanc-Verfahren dargestellt. Um die Mitte der 80er Jahre war die Production fast gleichmässig auf die beiden concurrirenden Systeme vertheilt. Im Jahre 1890 überstieg die Sodaproduction der Welt bereits 1 Mill. Tonnen und 1894 wurden 72 Proc. aller Soda nach dem Ammoniakverfahren gewonnen. Zur Zeit hat das Leblanc-Verfahren, wegen der grossen darin angelegten Capitalien, seinen Hauptsitz noch in England.

III. Allem Anscheine nach werden sich Alkalien und Chlor oder Chlorpräparate mit der Zeit auch in einem einzigen Processe in vortheilhafter Weise herstellen lassen. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium erhält man Chlor und Natrium, und ganz ebenso bei derjenigen einer wässrigen Chlornatriumlösung an der Anode das Chlor, an der Kathode das Natrium, welches letztere dann aber mit dem Lösungswasser Natronhydrat und Wasserstoff gibt. Um die Zersetzungsproducte jedes für sich und ohne verunreinigende secundäre Einwirkung auf einander zu erhalten, trennt man die beiden Elektroden (die aus dichter Retortenkohle oder anderen widerstandsfähigen Materialien hergestellt werden) durch eine poröse Scheidewand (Diaphragma), wofür man hart gebrannte Thonmasse, Asbest und ähnliches empfohlen hat. Das Chlor wird entweder verflüssigt in den Handel gebracht oder findet sofortige Verwendung zur Chlorkalkfabrication; das Natronhydrat gewinnt man theils als solches durch Concentration unter Abscheidung des Kochsalzes, theils fällt man es durch Zuleiten von Kohlendioxyd als Natriumbicarbonat aus. Chlor und der freigewordene Wasserstoff lassen sich ferner zu Salzsäure verbinden. Obwohl die technischen Schwierigkeiten der Methode (die namentlich auch für Chlorkaliumlösungen — s. Kalihydrat, benutzt wird) neuerdings fast vollständig überwunden sind, ist die Stellung des neuen Concurrenzverfahrens zu den beiden älteren Sodaprocessen vorläufig noch unentschieden.

Neben diesen Methoden gibt es zahlreiche andere, mit deren Hilfe sich Soda gewinnen lässt. Der Kryolith, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, gibt durch Glühen mit Kalk unlösliches CaF_2 und lösliche Natriumaluminat wie $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$, aus denen man durch Einleiten von CO_2 Soda und Thonerde gewinnt; ein Verfahren, das in Nordamerika benutzt wird.

Dem grossartigen Aufschwung der Soda-Industrie verdankt man billiges Glas und billige Seife, also Licht und Sauberkeit. —

Natriumsulfat, schwefelsaures Natron, Glaubersalz, SO_4Na_2 , Natriumsulfat findet sich in grösseren Ablagerungen, sowie in Salzsoolen, Mineralwässern und kommt wasserfrei krystallisirt in rhombischen spitzen Pyramiden unter der Benennung „Thénardit“ vor. Es wird in grossen Mengen für Sodabereitung nach dem Leblanc-Verfahren (s. d.) gewonnen; entweder durch Erhitzen von 2 Mol. NaCl mit 1 Mol. SO_4H_2 , oder bisweilen auch nach dem Verfahren von Hargreaves. Bei diesem Verfahren lässt man, anstatt zuerst Schwefelsäure zu fabriciren und mit dieser Chlornatrium zu zersetzen, direct schweflige Säure, Wasserdampf und Luft auf Kochsalz in eisernen Cylindern einwirken, wobei ebenfalls Sulfat und Salzsäure entsteht. Die Gewinnung des Natriumsulfats aus dem Magnesiumsulfat und Chlornatrium des Meerwassers wurde bereits S. 338 erwähnt; dieselbe Methode kommt auch in Stassfurt zur Anwendung, indem man Kieserit verarbeitet. Der kleinere Theil des Natriumsulfats findet unter Zusatz von Kohle direct Verwendung zur Glasfabrication, oder wird für Ultramarin, sowie für pharmaceutische Zwecke verbraucht. Als Nebenproduct erhält man das Natriumsulfat auch bei der Kochsalz- oder Seesalzgewinnung (s. d.) und bei verschiedenen anderen chemischen Operationen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 900° ohne Zersetzung. Kühlt man eine bei 33° gesättigte Lösung des Salzes ab, so erhält man grosse durchsichtige monocline Säulen, $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, das gewöhnliche Glaubersalz, welches an der Luft unter Wasserabgabe verwittert. — 100 Theile Wasser lösen bei $33^\circ = 325$ Theile krystallisiertes Glaubersalz. Erhitzt man Glaubersalz für sich, so schmilzt es bei 33° , indem sich ein Theil des Natriumsulfats wasserfrei in kleinen rhombischen Octaedern ausscheidet, während der grössere Theil des Salzes in dem ausgetretenen Wasser gelöst bleibt. Oberhalb 33° ist das Natriumsulfat in Wasser immer weniger löslich, indem bei höherer Temperatur sein Hydrat auch in der Lösung zerfällt, und sich schwer lösliches wasserfreies Salz ausscheidet. 100 Theile Wasser von 100° lösen daher nur noch etwa 20 Theile des Hydrats auf. — Während sich bei $33^\circ = 325$ Theile des Hydrats in 100 Theilen Wasser lösen, nimmt die gleiche Wassermenge bei 0° nur 12 Theile des Hydrats auf. Trotzdem kann man die bei 33° gesättigte Lösung bei Ausschluss von Staub etc. noch unter gewöhnliche Temperatur abkühlen, ohne dass freiwillig Krystallisation erfolgt. Wirft man jedoch in eine derartige Lösung ein Kryställchen, oder kühlt man sie auf -10° ab, so gesteht dieselbe sofort unter starker Wärmeentwicklung zu einem Krystallbrei. Solche Lösungen mit labilem Gleichgewicht der Moleküle bezeichnet man als übersättigte Lösungen; es bedarf bei ihnen nur des geringsten Anstosses, um eine Zustandsänderung herbeizuführen.

Natriumbisulfat, saures schwefelsaures Natron, SO_4NaH . Entsteht aus NaCl und SO_4H_2 bei mittleren Temperaturen, krystallisirt bei gew. Temp. mit 1 H_2O , über 50° wasserfrei. Schmilzt bei 315° .

Natriumsulfit, $\text{SO}_3\text{Na}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, bildet monocline, leicht lösliche Krystalle. — **Natriumbisulfit**, SO_3NaH . Kleine, leicht lösliche Prismen. Geht an der Luft unter Abgabe von SO_2 in Sulfat über.

Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natron, Natriumthiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Darstellungsweisen und Verhalten

dieses als Antichlor in der Bleicherei, als Fixirsalz in der Photographie u. s. w. wichtigen Salzes wurden bei der unterschwefligen Säure (S. 191), sowie bei der Verwerthung der Sodarückstände (S. 191) besprochen. Es bildet grosse monocline Krystalle, ist in feuchter Luft hygroskopisch und in Wasser leicht löslich und geht in dieser Lösung allmählich bei Luftzutritt in Natriumsulfat, bei Luftabschluss in Natriumsulfit über, mit Abscheidung von Schwefel. Es bildet leicht, ganz wie das Natriumsulfat, übersättigte Lösungen. Säuren zersetzen es unter Abscheidung von S und SO_2 (vgl. S. 191).

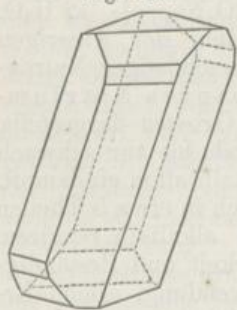
Natriumphosphate (vgl. S. 228; 229). Neutrales Natriumorthophosphat oder Natriumphosphat, $\text{PO}_4\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in sechsseitigen Säulen beim Eindampfen der wässrigen Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphats mit überschüssiger Natronlauge aus. — Gewöhnliches oder einfach saures Natriumorthophosphat, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$. Wird im Grossen dargestellt, indem man Phosphorsäure (aus Knochenasche) mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und das Filtrat zur Krystallisation eindampft. Es bildet monocline, leicht verwitternde Säulen, die sich in etwa 5 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen und alkalisch reagiren. Das Salz findet wegen seiner leichten Darstellbarkeit und Beständigkeit am meisten von den Natriumphosphaten Verwendung. Beim Erhitzen verliert es das Krystallwasser und beim Glühen geht es unter Wasseraustritt in Natriumpyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, über. Dieses löst sich in Wasser, ohne sich in das Orthophosphat zurückzuverwandeln und gibt monocline Krystalle $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$; erst beim Kochen mit Säuren geht die Lösung wieder in diejenige des gewöhnlichen Natriumphosphats zurück. — Zweifachsaures Natriumorthophosphat, $\text{PO}_4\text{NaH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht aus dem gewöhnlichen Natriumphosphat, wenn man zu dessen Lösung soviel Phosphorsäure zufügt, dass Chlorbaryumlösung keinen Niederschlag mehr gibt. Sauer reagirende rhombische Säulen (dimorph), die bei 100° das Krystallwasser verlieren und gegen 200° in saures Natriumpyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2$, übergehen; dieses Pyrophosphat krystallisirt aus Wasser unverändert, mit $6\text{H}_2\text{O}$, aus. Erhitzt man die vorigen Salze noch höher bis gegen 300° , so tritt nochmals Wasser aus und es entsteht Natriummonometaphosphat, PO_3Na , als weisses, in Wasser unlösliches Pulver; beim Glühen geht das Metaphosphat in Natriumhexametaphosphat, $(\text{PO}_3)_6\text{Na}_6$, über, eine zerfliessliche glasartige, in Wasser mit fast neutraler Reaction lösliche Salzmasse; man kennt noch weitere Modificationen des Natriummetaphosphats. Geschmolzenes Natriummetaphosphat löst Metalloxyde auf, und man erhält so Doppelsalze der Orthophosphorsäure, wie z. B. PO_4CuNa , die durch ihre eigenthümliche Färbung oft zum Nachweis der betreffenden Metalle geeignet sind („Phosphorsalzperlen“ der analytischen Chemie). — Den Natriumphosphaten ähnlich zusammengesetzt sind die Natriumarseniate.

Saures Natriumpyroantimoniat, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wurde bei der Antimonsäure besprochen (S. 247 f.). Das Salz hat besonderes Interesse, weil es im Gegensatz zu den übrigen, durchgehends mehr

oder weniger leicht löslichen Natriumsalzen, so schwer löslich ist, dass es sich zum Nachweis des Natriums auf nassem Wege eignet.

Natriumsilicat, kieselensaures Natron, $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Beim Eindampfen von 1 Mol. amorphem Kieselsäureanhydrid mit 2 Mol. Natronhydrat und starker Abkühlung der concentrirten Lösung in monoclinalen Krystallen, die man nach dem Umkrystallisiren in grossen Formen erhält. Als Natronwasserglas bezeichnet man glasartige amorphe Polysilicate, die durch Schmelzen von Quarzpulver oder Sand mit Soda und etwas Holzkohle erhalten werden, z. B. $4 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

Fig. 134.



Dieselben lösen sich pulverisirt in kochendem Wasser zu einer zähen Flüssigkeit auf. Das Wasserglas wird zum Imprägniren von Holz und Stoffen, sowie mit Kalk, Magnesia, Zinkoxyd etc. zusammen zur Herstellung von Steinkitten benutzt.

Natriumborate. Dieselben wurden bei der Borsäure (S. 288) im Allgemeinen besprochen. Das wichtigste dieser Salze ist der **Borax**, der sich in verschiedenen Seen Asiens und Amerikas in Auflösung findet oder auch an deren Ufern als Tinkal $\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ (oder $\text{BO}_2\text{Na} + \text{BO}_2\text{H} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) in grossen, durchsichtigen monoclinalen Prismen (Fig. 134) auskrystallisirt ist.

Derselbe wird jetzt fast nur aus toscanischer Borsäure durch Sättigen mit Sodaauslösung gewonnen und krystallisirt unter gewöhnlichen Bedingungen monoclin mit 10, in der Wärme oder aus übersättigter Lösung regulär octaedrisch, mit 5 Mol. H_2O . Bei 15° löst er sich in ca. 16, bei 100° in 0.5 Theilen Wasser. Erhitzt man ihn, dann verliert Borax sein Krystallwasser, schmilzt bei 880° und nimmt wie das Metaphosphat (s. o.) Metalloxyde unter Bildung von Doppelboraten auf, die für viele Metalle charakteristische intensive Färbung besitzen. Daher findet auch Borax in der analytischen Chemie zu Löthrohrversuchen häufige Verwendung; er dient als Flussmittel beim Schmelzen und Löthen der Metalle, indem er die Löthstelle von Metalloxyden frei hält.

Schwefelverbindungen des Natriums.

Natriummonosulfid, Na_2S . Durch Reduction von Natriumsulfat im Wasserstoffstrom oder mit Kohle (vgl. Soda); auch beim Ueberleiten von H_2S über grob zerstoßenes Natronhydrat. Blassrothe amorphe Masse; zerfliesslich und in Wasser leicht löslich, aber nicht in Alkohol und Aether; in reinem Zustande unschmelzbar. Natriumsulfid krystallisirt aus Wasser und Weingeist in verschiedenen Hydratformen, gewöhnlich in quadratischen Oktaedern $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$.

Natriumsulfhydrat, NaSH , entsteht in wässriger Lösung durch vollständiges Sättigen von Natronlauge mit H_2S ; lässt sich am vorteilhaftesten aus Calciumsulfid (Sodarückstände) und Mononatriumsulfat (neben Salpetersäure erhalten) darstellen, und bildet sich aus CaS in der Kälte nach der Endgleichung: $\text{CaS} + \text{NaHSO}_4 = \text{NaSH} + \text{CaSO}_4$.

Beim Kochen zersetzt sich die Lösung ($2\text{NaSH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$). Dient wie Natriumsulfid zu Reductionen.

Man kennt Polysulfide des Natriums mit 2 bis zu 5 Schwefel-
atomen; das Pentasulfid Na_2S_5 bildet sich beim Eintragen von Natrium
in die berechnete Menge geschmolzenen Schwefels.

Die Natriumverbindungen sind durch die gelbe Färbung, die sie der nichtleuch-
tenden Flamme ertheilen, sowie durch die gelbe Doppellinie D des Spectrums mit der
grössten Leichtigkeit noch in den allergeringsten Spuren erkennbar. Bei nicht sehr starker
Vergrösserung des Spectrums nimmt man diese gelben Linien als nur eine scharf begrenzte
und ausserordentlich helle Linie wahr; bei hoher Flammentemperatur und grösseren Sub-
stanzmengen zeigen sich in der Umgebung dieser Linie Spuren eines continuirlichen
Spectrums (vgl. d. Spectraltafel). Gewichtsanalytisch bestimmt man das Natrium in der
Regel in Form von Natriumsulfat.

32. Kupfer.

$\text{Cu} = 63.6.$

Das Kupfer gehört zu den häufiger vorkommenden Schwermetallen
und findet sich in der Natur nicht bloss in Verbindung mit Sauerstoff
und Schwefel, sondern namentlich auch in gediegenem Zustande, wes-
halb es am frühesten unter allen Metallen benutzt wurde. Die Bezeich-
nungen $\chi\alpha\lambda\chi\acute{o}\varsigma$ und *aes* gab man im Alterthum sowohl dem Kupfer, als
auch dessen Legirungen mit Zinn (Bronze) und Zink (Messing). Die
Römer bezogen ihr Kupfer aus Cypern als „*aes cyprium*“ oder einfach
„*cyprium*“, woraus später *cuprum* wurde. Als rothgefärbtes Metall,
das der mannigfaltigsten Bearbeitung unterworfen werden kann, nahm
das Kupfer von jeher eine ganz besondere Stellung ein. Indem es sich
dem Natrium durch seine Stellung im periodischen System eng anschliesst,
zeigt es ein hervorragendes electropositives Verhalten (wie auch Silber
und Gold) in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften; dem-
gegenüber steht das weiter unten zu behandelnde, in chemischer
Hinsicht ausgezeichnet electropositive Kalium (sammt Rubidium und
Caesium).

Das gediegene Kupfer krystallisirt regulär, in Octaedern oder
Würfeln und anderen, häufig stark verwachsenen und verzogenen Formen
vom spec. Gewicht 8.5—8.9 und wird namentlich in Cornwallis, Schweden,
Ural, Sibirien, China, Japan sowie neuerdings in bisweilen enormen
Blöcken am Lake Superior angetroffen. Es enthält gewöhnlich keine
oder doch nur geringe Beimengungen (Silber, Wismuth, Blei). Die wich-
tigsten Kupfererze sind: der Kupferkies, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, in quadratischen
Octaedern und Tetraedern, messinggelb oder auch bunt angelaufen;
Buntkupfererz, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}$; Kupferglanz Cu_2S ; Rothkupfer-
erz Cu_2O ; Malachit, $\text{CuCO}_3 + \text{CuO}_2\text{H}_2$; Kupferlasur, 2CuCO_3
 $+ \text{CuO}_2\text{H}_2$; zur Kupfergewinnung dienen auch kupferhaltige Eisen-
kiese.

Die Darstellung des metallischen Kupfers gestaltet sich verschieden, je nach der Beschaffenheit der Erze. Am einfachsten ist sie für die sauerstoffhaltigen, welche man durch Zusammenschmelzen mit Kohle in Schachtöfen reducirt; von Schwefel, Eisen und anderen Metallen befreit man das so gewonnene Kupfer, indem man einen Luftstrom auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls bläst, und die entstandenen Oxyde entfernt. („Gaarmachen“ des Kupfers.) — Aus Kupferkies etc. und Kupferschiefer (einem von eisenhaltigen Kupfererzen innig durchsetzten Thon) wird das Kupfer in etwas complicirter Weise unter Abscheidung des Eisens und anderer Metalle und mit verschiedenen Abänderungen der Methode gewonnen. Man röstet das Erz unvollständig unter Zuschlag von Quarz, wobei das Eisen, welches wegen seiner geringeren Verwandtschaft zum Schwefel vorzugsweise oxydirt wird, in die Schlacke geht, nicht aber das Kupfer; man erhält so einen hauptsächlich aus Schwefelkupfer Cu_2S , neben bereits reducirtem Kupfer, bestehenden „Kupferstein“. Röstet man diesen Kupferstein wiederholt, so entsteht durch die Wechselwirkung zwischen zunächst gebildetem Kupferoxyd oder Oxydul und dem noch übrigen Schwefelkupfer (z. B. $2\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{S} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$) das „Schwarzkupfer“ mit 93–95 Proc. Metall. Mit Erfolg bringt man neuerdings auch den Bessemerprocess zur Darstellung eines Schwarzkupfers von 95–98 Proc. Cu aus Kupferstein zur Anwendung. Dieses Schwarzkupfer wird schliesslich in Flammöfen geschmolzen und unter Zusatz von Kohle, durch ein Gebläse oder durch Zugluft „gaar“ gemacht. — Aus gerösteten Eisenkiesen, mit 3–4 Proc. Kupfer, welche SO_2 zur Schwefelsäurefabrication geliefert haben, gewinnt man das Kupfer, indem man dieselben mit Kochsalz calcinirt, das gebildete Kupferchlorid in Wasser löst und das Kupfer durch Eisen ausfällt; das gefällte Cementkupfer wird weiter verschmolzen.

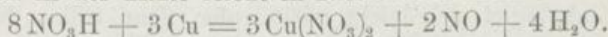
Besonders reines Kupfer erhält man neuerdings, unter gleichzeitiger Abscheidung der Edelmetalle, durch Elektrolyse. Man hängt zur Raffinirung des Kupfers die aus Schwarzkupfer gegossenen Kupferplatten in geringen Abständen in die mit saurer Kupfervitriollösung gefüllten Fällungszellen, und dazwischen als Kathoden dünnes Kupferblech; Dynamomaschinen liefern den Strom, welcher die Wanderung des Kupfers von den Anoden zu den Kathoden bewirkt. Bei der langsamen Auflösung der Schwarzkupferplatten fallen die darin enthaltenen Edelmetalle zu Boden und werden so gewonnen. Da die Vitriollösung Arsen und Antimon des Schwarzkupfers nur bis zu einem gewissen Grade aufnimmt, dann aber auf der Kathode absetzt, muss sie bisweilen erneuert werden.

1894 wurden insgesamt 324.000 Tonnen Kupfer producirt, wovon auf Nordamerika ca. 190.000, auf Spanien und Portugal 54.000, auf Chile 21.000, auf Japan 20.000, auf Deutschland nur 17.000 entfallen.

Das metallische, regulär krystallisirende **Kupfer** zeigt starken Glanz und im auffallenden Lichte eine eigenthümliche schön hellrothe Farbe, während dünne Blättchen im durchscheinenden Lichte grün erscheinen. Es ist ziemlich hart, aber so dehnbar, dass es sich zu den dünnsten Blättchen ausschlagen und zum feinsten Draht ausziehen lässt. Kupfer hat das spec. Gew. 8.94, schmilzt bei etwa 1080° zu einer leichtbeweglichen blaugrünen Flüssigkeit, welche verschiedene Gase (H_2 , CO , SO_2 etc.) absorbirt, die beim Erkalten wieder unter Geräusch und Auftreiben der eben gebildeten Decke entweichen („Spratzen“). Das Kupfer lässt sich daher nur schwierig giessen; man benutzt hierzu vielmehr seine Legirungen. Bei starker Rothglut kann man das Kupfer schweißen, kurz vor dem Schmelzen wird es dagegen spröde und pulverisirbar. Durch heftige Weissglut oder einen starken elektrischen

Strom vermag man das Metall in einer Wasserstoffatmosphäre zu verflüchtigen. Nächst dem Silber hat das Kupfer das beste Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität, weshalb es, zugleich höchst zähe und dehnbar, vortrefflichen Leitungsdraht für den elektrischen Strom abgibt. Man benutzt es ausserdem zu den verschiedensten Kesseln und Gefässen, zu Gravierplatten sowie Walzen für Kattundruck, zum Dachdecken und Schiffsbeschlag. Seit dem Alterthum dient es zu Scheidemünzen. Die grössten Mengen jedoch werden zu Kupferlegirungen verarbeitet (s. unten).

An trockener Luft verändert sich das Kupfer nicht, an feuchter überzieht es sich mit grünem, basischem Carbonat (Grünspan). Beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff geht es in Oxydul und dann in schwarzes Oxyd über. In verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst es sich bei Luftabschluss gar nicht auf, von heisser concentrirter Schwefelsäure wird es dagegen unter Entwicklung von SO_2 (vgl. S. 176) gelöst. Das beste Lösungsmittel für Kupfer ist verdünnte Salpetersäure, die das Metall schon in der Kälte leicht in Nitrat überführt:



Bei Luftzutritt löst das Metall sich allmählich in Ammoniak auf.

Aus seinen Lösungen wird Kupfer durch Eisen, Zink, Phosphor und starke Reductionsmittel ausgefällt; ebenso durch den elektrischen Strom am negativen Pol, worauf die Galvanoplastik beruht, indem das als dichte, gleichmässige Masse abgeschiedene Metall einen sehr genauen Abdruck des negativen Pols liefert. Da man als negativen Pol die verschiedenartigsten Gegenstände verwenden kann (die Nichtleiter werden durch Bestäuben mit feinem Graphitpulver leitend gemacht, und durch einen Draht mit dem negativen Pol der Batterie verbunden), findet die Galvanoplastik eine sehr ausgedehnte praktische Verwendung.

Kupferwasserstoff, Cu_2H_2 . Scheidet sich beim vorsichtigen Erwärmen einer Lösung von Kupfervitriol mit unterphosphoriger Säure aus (Wurtz). Rothbraunes Pulver, das oberhalb 50° in Kupfer und Wasserstoff zerfällt und mit Salzsäure Kupferchlorür und Wasserstoff liefert: $\text{Cu}_2\text{H}_2 + 2 \text{ClH} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2$.

Legirungen.

Viele Metalle mischen sich beim Zusammenschmelzen, welches man gewöhnlich in einem Tiegel unter einer Decke von Kohlenstaub ausführt, in jedem Verhältnisse. Die Gemische haben auch nach dem Erstarren eine so homogene Structur, dass die Bestandtheile nicht mehr mechanisch nachgewiesen oder getrennt werden können. Derartige Metallverbindungen nennt man Legirungen.

Einzelne Legirungen entsprechen einem bestimmten Atomverhältnisse; bei den meisten lässt sich im Augenblick der Mischung der schon geschmolzenen Metalle bedeutende Wärmeentwicklung, die sich bis zu Explosionen steigern kann — das Kennzeichen chemischer Verbindung — beobachten, und das Product zeigt Krystallisationsfähigkeit. Jedoch

ist fast stets ein Ueberschuss des einen Metalls über dies oder jenes bestimmte Atomverhältniss vorhanden. Man fasst daher die Legirungen als Lösungen eines Metalls in einem anderen, oder als Lösungen von Metallverbindungen in einem Metalle auf. Sie sind für den festen Aggregatzustand etwa das, was die Lösungen für den flüssigen sind. Schmilzt man beispielsweise Zinn mit Blei in wechselnden Gewichtsmengen zusammen, so bleibt beim Erkalten das Thermometer u. a. bei 187° stationär, indem sich eine feste Legirung Sn_3Pb ausscheidet, deren Bildungswärme sich der Flüssigkeit mittheilt, so dass die Temperatur während einiger Zeit constant bleibt.

Metalle von ähnlichem, chemischem Verhalten lassen sich in der Regel weit eher in jedem Verhältnisse mit einander legiren, als solche, die sehr verschieden sind; es mischt sich daher das Zinn sehr leicht mit Blei, Antimon, Wismuth, auch mit Zink, Kupfer; Blei legirt sich leicht mit Zinn, Antimon, Wismuth u. a., dagegen kaum mit Eisen, Kobalt oder Nickel; das Eisen mit Mangan, Nickel, Kobalt u. a., mit Zinn und Wismuth nur innerhalb gewisser Grenzen, mit Blei, Silber, Quecksilber fast gar nicht; Zink legirt sich leicht mit Kupfer, Zinn, Silber, Nickel, Antimon, dagegen kaum mit Eisen, Wismuth und Blei; Gold, Silber und Kupfer legiren sich leicht mit den meisten Metallen.

Die Legirungen sind meistens härter als ihre Bestandtheile für sich, dagegen weniger dehnbar und hämmerbar; ihre Schmelztemperatur liegt in der Regel niedriger, als das arithmetische Mittel aus den Schmelztemperaturen der Componenten, oft sogar unter derjenigen des am tiefsten schmelzenden Bestandtheils, wie z. B. bei den sog. Metallen von Rose und von Wood.

Die Legirung des Zinns, mit 90 Proc. Zinn und 10 Proc. Antimon, ist das Britanniametall, welches noch mehr als reines Zinn im Aussehen dem Silber gleicht, bei grösserer Härte politurfähiger ist und vielfache Anwendung zu Gefässen für häuslichen Gebrauch findet, welche oft noch galvanisch versilbert werden.

Die Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen nennt man Amalgame (von *μαλαγμα*, weicher Körper); dieselben sind meist grau oder silberweiss, sehr oft weich und tief schmelzend. Das Quecksilber wird oberhalb seines Siedepunktes leicht abgegeben. Die Amalgame krystallisiren mitunter; das Zinnamalgam z. B. hat die Formel SnHg (man benutzt Zinnamalgam zum Belegen von Spiegeln).

Sehr oft, obwohl nicht immer, zeigen die Legirungen ein Verhalten, welches zwischen demjenigen ihrer Bestandtheile in der Mitte steht, so dass man die Eigenschaften eines Metalls häufig durch Legiren mit einem zweiten in irgend einer Richtung wesentlich verändern kann.

Wichtige **Kupferlegirungen** sind Bronze, Aluminiumbronze, Messing und Neusilber.

Die Legirungen des Zinns mit Kupfer werden als Bronzen bezeichnet; die Benennung stammt wahrscheinlich von „aes Brundisium“ ab, weil im Alterthum in jener Stadt die besten Spiegel aus einer Mischung jener beiden Metalle hergestellt wurden. Die Bronzen enthalten oft noch kleine Mengen von Blei, auch von Zink (ferner Eisen und Nickel in Spuren). Diese Legirungen sind hart und zähe, im geschmol-

zenen Zustande sehr dünnflüssig und daher leicht giessbar, und lassen sich mit der Feile und auf der Drehbank bearbeiten; ausserdem besitzen sie eine schöne, mehr oder weniger gelbrothe Farbe, grossen Glanz und Politurfähigkeit. Es enthält in Procenten: Geschützbronze ca. 90 Kupfer, 10 Zinn; Glockenbronze ca. 80 Kupfer, 20 Zinn; Münzenbronze ca. 95 Kupfer, 4 Zinn, 1 Zink; Bronze für Statuen und ähnliche Zwecke 85—90 Kupfer, 3—8 Zinn, 1—10 Zink, 1—3 Blei; ähnlich ist auch die Maschinenbronze legirt. — Durch einen Zusatz von Phosphor (0.2—2.5 Proc.) zur Bronze erhält man die Phosphorbronze, eine durch ganz besondere Härte, Elasticität und Festigkeit ausgezeichnete Legirung, welche namentlich zu Maschinentheilen und Glocken verwendet wird. — Von Oxydationsmitteln wird Bronze weniger angegriffen, als Kupfer, während Salzsäure stärker darauf einwirkt als auf Zinn allein; gegen conc. Schwefelsäure ist sie beständiger, wie ihre Einzelbestandtheile.

Die Aluminiumbronzen, Legirungen von Kupfer mit 5—10 Proc. Aluminium, deren Darstellung bereits auf S. 292 beschrieben wurde, gleichen den Legirungen von Kupfer und Zinn (Bronzen), sind jedoch härter und fester, als die letzteren. Die Aluminiumbronzen lassen sich leicht giessen und sind recht beständig gegen viele Agentien.

Eine Zinkkupferlegirung ZnCu (mit 50.7 Proc. Zn und 49.3 Proc. Cu) krystallisirt in Prismen von beträchtlicher Länge. Weit wichtiger ist das schon im Alterthume bekannte zinkärmere Messing, das man jetzt stets durch Zusammenschmelzen wechselnder Mengen der beiden Metalle gewinnt. Mit etwa 35 Proc. Zink bezeichnet man die Legirung als „Gelbguss“, während man sie bei noch stärkerem Vorwalten des Kupfers der Farbe gemäss „Rothguss“ nennt (sehr arm an Zink ist der „Tombac“). Das Messing übertrifft an Härte reines Kupfer und lässt sich auf die verschiedensten Arten verarbeiten, besonders auch auf der Drehbank zu Apparaten aller Art, so dass es eine sehr ausgedehnte Benutzung hat. — Das Neusilber ist zu betrachten als eine Legirung des Messings mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ Nickel (s. d.).

Sauerstoffverbindungen des Kupfers.

Kupfersuboxyd, Kupferquadrantoxyd, Cu_2O , entsteht durch Reduction einer Kupfervitriollösung mit alkalischem Zinnchlorür; olivengrünes, leicht oxydirbares, bei Luftabschluss beständiges Pulver.

Kupferoxydul, Cuprooxyd, Cu_2O , krystallisirt als Rothkupfererz in regulären Octaedern. Beim Kochen einer alkalischen Lösung von gleichen Theilen Kupfervitriol und Zucker erhält man es in hellrothen, mikroskopischen Krystallen vom specif. Gew. 5.35. Auch durch unvollständige Oxydation des Kupfers beim Glühen oder längeren Liegen in sauerstoffhaltigem Wasser. An der Luft beständig. In Ammoniak löst es sich leicht und diese Lösung absorbirt Sauerstoff unter Blaufärbung. Kupferoxydul färbt Glasflüsse schön roth.

Kupferoxyd, Cuprioxyd, CuO , wird durch Glühen von Kupfer an der Luft oder in Sauerstoff erhalten. Leichter noch bildet es sich beim Erhitzen von Kupfernitrat. Amorphes schwarzes Pulver vom specif. Gew. 6.4, welches durch starkes Glühen mit Aetzkali in metallglänzende reguläre Tetraeder übergeht. Durch Kohlenstoff und organische Substanzen wird es schon bei mässiger Temperaturerhöhung zu Kupfer reducirt, indem erstere glatt in CO_2 (und H_2O) übergehen; hierauf beruht seine Verwendung zur Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen. Für sich erhitzt, verliert es Sauerstoff erst bei ganz hohen Temperaturen (z. B. im elektrischen Ofen); Glasflüsse werden durch Kupferoxyd grün gefärbt.

Kupferoxydhydrat, CuO_2H_2 . Scheidet sich als voluminöser, blaugrüner Niederschlag auf Zusatz von Natron- oder Kalilauge zu Kupferoxydsalzlösungen aus, und geht beim Erwärmen, selbst unter Wasser, in schwarzes Kupferoxyd über ($\text{CuO}_2\text{H}_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$). Seine dunkelblaue Lösung in Ammoniak vermag Cellulose (Holzfaser, Baumwolle etc.) aufzunehmen. In Kali- und Natronlauge löst es sich nur unter Mitwirkung organischer Körper, wie Zucker, Weinsäure etc.

Kupferdioxyd, $\text{CuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet sich bei Einwirkung von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd auf Kupferoxydhydrat bei 0°. Gelbbraunes Pulver, das unter Wasser leicht O abgibt, in trockenem Zustande dagegen erst bei 180° wieder in CuO übergeht.

Halogenverbindungen des Kupfers.

Kupferchlorür, Cuprochlorid, Cu_2Cl_2 . Zur Darstellung kocht man Kupferchlorid CuCl_2 mit Salzsäure und Kupferblech (oder anderen Reductionsmitteln) unter Luftabschluss, worauf sich beim Erkalten, besonders auf Wasserzusatz, weisses tetraëdrisches in Wasser und Alkohol unlösliches, in concentrirter Salzsäure lösliches Kupferchlorür ausscheidet. Zur Vermeidung von Oxydation wäscht man die Ausscheidung mit einer Lösung von Schwefeldioxyd und schliesslich mit Eisessig aus, worauf man es auspressen und auf dem Wasserbade trocknen kann. Kupferchlorür hat das specif. Gew. 3.7, schmilzt bei 430° und destillirt unzersetzt bei etwa 1000°. Die Dampfdichte bei 1500° führt zur Formel Cu_2Cl_2 . An feuchter Luft oxydirt Kupferchlorür sich unter Bildung eines grünen wasserhaltigen basischen Chlorids ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} + 4\text{H}_2\text{O}$). Die salzsaure Lösung des Kupferchlorürs wirkt energisch reducirend und ist durch die Fähigkeit ausgezeichnet, Kohlenoxyd (Acetylen, Phosphorwasserstoff u. s. w.) zu absorbiren. Beim Sättigen der Lösung mit Kohlenoxyd scheiden sich farblose, glänzende Blättchen ab, in der Wärme sehr zersetzlich, wahrscheinlich $\text{CO} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mit Acetylen erhält man Acetylenkupfer; mit Phosphorwasserstoff lange, weisse Nadeln $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{PH}_3$. Auch in Ammoniak ist das Kupferchlorür leicht löslich als $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; diese Lösung absorbirt gleichfalls Gase.

Kupferchlorid, Cuprichlorid, CuCl_2 . Durch Auflösen von Kupfer in Königswasser, oder von Kupferoxyd (resp. Kupfercarbonat) in Salzsäure; beim Eindampfen krystallisirt $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in hellblaugrünen rhombischen Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das wasserfreie Chlorid CuCl_2 entsteht aus diesen Krystallen beim Er-

wärmen als gelbbraunes Pulver, schmilzt bei 500° und geht beim Glühen in Kupferchlorür über. Trocken es Kupferchlorid absorbiert Ammoniak unter Bildung eines blauen, unbeständigen Pulvers $\text{CuCl}_2 + 6\text{NH}_3$; aus der tiefblauen wässrigen, ammoniakalischen Lösung erhält man dunkelblaue Octaeder, $\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; beide Verbindungen geben bei 150° ein grünes Pulver $\text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3$.

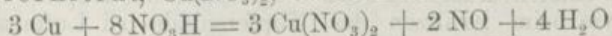
Kupferfluorür, Cu_2F_2 , ist ein scharlachrothes, in Wasser unlösliches Pulver; Kupferfluorid, $\text{CuF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet kleine hellblaue, in Wasser schwerlösliche Krystalle. Kupferbromür, Cu_2Br_2 , erhält man als weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das bei Rothglut schmilzt; Kupferbromid, CuBr_2 , ist in Lösung smaragdgrün und liefert beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure wasserfreie, jodähnliche Krystalle.

Kupferjodür, Cuprojodid, Cu_2J_2 , ist die einzige bekannte Jodirungsstufe des Kupfers; Jodkalium setzt sich mit Kupferoxydsalzen zu Kupferjodür und freiem Jod um. Setzt man vor der Fällung dem Kupfersalz Schwefeldioxyd- oder Eisenvitriollösung zu, so erhält man reines Jodür. Dasselbe bildet sich auch, wenn man dampfförmiges oder gelöstes Jod auf metallisches Kupfer einwirken lässt. Weisses tetraedrisches Pulver, unlöslich in Wasser und selbst in heisser concentrirter Salzsäure schwer löslich; bei Rothglut schmilzt es. Während Cu_2Cl_2 und Cu_2Br_2 unter verschiedenen Umständen lichtempfindlich sind, ist dieses für Cu_2J_2 weniger der Fall.

Kupfercyanür, Cuprocyanid, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$. Beim Niederschlagen löslicher Kupfersalze mittelst Cyankalium erhält man gelbes Kupfercyanid, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, das jedoch alsbald in Dicyan $(\text{CN})_2$ und grünes, krystallinisches Kupfercyanürcyanid, $\text{Cu}(\text{CN})_3 + \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, übergeht. Beständig ist dagegen das Kupfercyanür, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, welches sich aus einer mit Schwefeldioxyd versetzten Lösung von Kupfervitriol durch Cyankalium als weisse, käsige Fällung abscheidet. Durch Verdunsten einer Lösung von „Wasserstoffkupfercyanür“ kann man es auch in monoclinen Krystallen erhalten. Mit Alkalicyaniden gibt das Kupfercyanür lösliche Doppelcyanide, z. B. $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 2\text{CNK}$, die schon durch Salzsäure wieder zersetzt werden; dagegen wird durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von Kaliumkupfercyanür kein Schwefelkupfer ausgefällt (unter gleichen Umständen scheidet sich Cadmium als Schwefelcadmium aus; Trennung von Kupfer und Cadmium).

Salze des Kupfers mit Oxysäuren.

Kupfernitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, durch Lösen des Metalls

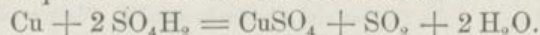


oder Oxyds in verdünnter Salpetersäure dargestellt, krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung in blauen Prismen mit $3\text{H}_2\text{O}$, unterhalb 20° in blauen Tafeln mit $6\text{H}_2\text{O}$. Das Nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich erst bei 170° unter Austritt von Salpetersäure, dasjenige $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ schon oberhalb 60° ; beim Glühen geben beide CuO .

Kupfercarbonat kennt man nicht als neutrales Salz, dagegen kommen basische Carbonate in der Natur vor. 1) Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt nur selten deutlich in monoclinen Zwillingen und findet sich meist in faserigen oder dichten Aggregaten; auf metallischem

Kupfer bildet sich diese Verbindung an feuchter Luft als Grünspan. Ein blauer Niederschlag $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird durch Alkalicarbonat aus Kupferlösungen gefällt. 2) Kupferlasur, $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, azurblaue monocline Prismen, auch künstlich darstellbar.

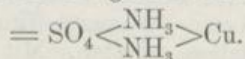
Kupfersulfat, Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Entsteht beim Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure



Wird im Grossen durch vorsichtiges Rösten von Kupferkies, dem künstlichen Kupferstein (s. o.) oder Schwefelkupfer in Flammöfen, Auslaugen mit Wasser und Eindampfen zur Krystallisation gewonnen. Der Kupfervitriol bildet grosse blaue Krystalle, $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, ausgezeichnete Formen des triclinen Systems (Fig. 98, S. 214); vom Salz lösen sich in 100 Theilen Wasser bei $0^\circ = 32$ Theile, bei $100^\circ = 203$ Theile; in Alkohol ist es unlöslich. An trockener Luft verliert der Kupfervitriol durch Verwitterung langsam $2 \text{H}_2\text{O}$, bei $100^\circ 4 \text{H}_2\text{O}$, das fünfte Wassermolecul entweicht erst gegen 250° . Das wasserfreie Salz bildet ein weisses, hygroskopisches Pulver, das sich unter Wasseraufnahme blau färbt, weshalb es u. a. zum Nachweis kleiner Wassermengen im Alkohol oder zum vollständigen Trocknen desselben dient. Kupfervitriollösung findet in der Galvanoplastik ausgedehnte Verwendung.

Mit den Alkalisulfaten liefert der Kupfervitriol monocline Doppelsalze, wie z. B. Kaliumkupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, isomorph mit den analogen Magnesiasalzen.

Aus der tiefblauen, concentrirten Lösung des Kupfervitriols in überschüssigem Ammoniak scheiden sich, besonders nach Schichtung mit Weingeist, rhombische Krystalle ($\text{CuSO}_4 + 4 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) aus; bei 150° verwandeln sich dieselben in ein grünes Pulver $\text{CuSO}_4 + 2 \text{NH}_3$



Phosphate und Arseniate des Kupfers finden sich in der Natur; auch Kupfersilicat, $\text{CuSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, kommt als Dioptas in grünen hexagonalen Krystallen vor.

Schwefelverbindungen des Kupfers.

Kupfersulfür, Cuprosulfid, Cu_2S , bildet den in sechsseitigen rhombischen, glänzenden, bleigrauen Tafeln krystallisirenden Kupferglanz. Es entsteht künstlich beim Verbrennen des Kupfers in Schwefeldampf, sowie beim Erhitzen des Kupfersulfids bei Luftabschluss oder besser in einem Wasserstoffstrome. Kupfersulfür ist dimorph, denn das in höherer Temperatur geschmolzene Sulfür erstarrt beim langsamen Erkalten zu regulären Krystallen. Mit Eisensesquisulfid vereinigt es sich zu den natürlichen Vorkommnissen des Kupferkieses, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ und des Buntkupfererzes, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Cu}_2\text{S}$ (s. o.).

Kupfersulfid, Cuprisulfid, CuS , wird durch Fällen von Kupfersalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als schwarzer, amorpher Niederschlag erhalten, der sich in feuchtem Zustande an der Luft leicht zu Kupfersulfat oxydirt, in Schwefelammonium

ein wenig, dagegen nicht in Schwefelalkalien löslich ist. Sein Vorkommen als hexagonaler Kupferindig ist ein sehr seltenes.

Ein Kupfernitrid, Cu_3N_2 , erhält man aus gefälltem Kupferoxyd und Ammoniak bei 250° . Kupferphosphid, Cu_3P_2 , aus PH_3 und Cu_2Cl_2 , oder aus Kupfer und Phosphor bei Rothglut, als silberweisse bis graue, metallglänzende spröde Masse; ein Phosphid, Cu_3P_2 , aus PH_3 und CuCl_2 als grauschwarzes, metallisches Product; u. s. w. Ebenso kennt man mehrere Arsenide, die theils als Mineralien auftreten, theils künstlich darstellbar sind.

Die tiefblaue Lösung der Kupferoxydverbindungen in überschüssigem Ammoniak, der mit Ferrocyankalium in saurer Lösung entstehende Niederschlag von Ferrocyankupfer sind leicht erhaltliche und empfindliche Reactionen, welche das Vorhandensein des Kupfers anzeigen. Die Kupferverbindungen liefern, mit Soda und reducirendem Cyankalium auf einer Kohle erhitzt, kupferrothe Metallfitter, von denen man die kleinsten Spuren durch Schlämmen der geschmolzenen Masse im Achatmörser mit Wasser auffinden kann. Zur Trennung des Kupfers von anderen Metallen fällt man zunächst in saurer Lösung das Sulfid aus, löst in Salpetersäure, schlägt Silber mit Salzsäure, Blei mit Schwefelsäure, Wismuth durch Ammoniak nieder und scheidet zuletzt noch, wenn nöthig, das Kupfer vom Cadmium, indem man das letztere in der mit Cyankalium versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung führt man das Kupfer in Metall, Oxyd oder Sulfür über.

33. Silber.

$\text{Ag} = 107.93$.

Das Silber, welches in der Natur häufig gediegen in regulären Krystallformen vorkommt, gehört zu den am längsten bekannten Metallen (alte Münzen und Geräthe); in älteren Sprachen deutet seine Bezeichnung auf die schöne weisse Farbe, so besonders in der griechischen ($\alpha\rho\rho\acute{o}\varsigma$ weiss; $\alpha\rho\rho\acute{o}\rho\acute{o}\varsigma$ Silber, lat. argentum). In Form von Erzen findet man das Silber theils mit Schwefel (oder Tellur) oder anderen Sulfiden vereinigt, theils mit Arsen, Antimon, Quecksilber u. s. w.; die wichtigsten mineralischen Vorkommnisse des nicht gediegenen Silbers sind: Silberglanz, Ag_2S , Kupfersilberglanz, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$, dunkles Rothgültigerz, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$, Schwarzgültigerz, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Ag}_2\text{S}$, Polybasit, $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 9\text{Ag}_2\text{S}$ mit Kupfer- und Antimongehalt, Hornsilber AgCl . Auch im Meerwasser findet sich das Silber in Lösung.

Die Alten gewannen das Silber aus seinen Erzen, indem sie es mit Blei auszogen und dann von letzterem schieden, eine Methode, zu der man wohl durch die Verarbeitung des silberhaltigen Bleiglanzes geführt wurde. Dieses Verfahren auf trockenem Wege wendet man noch jetzt in Europa an; am leichtesten wird das Silber aus seinen Erzen durch Zusammenschmelzen mit Blei oder Bleioxyd frei gemacht, indem das Edelmetall in seinen Verbindungen durch Blei ersetzt ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{Pb} = \text{PbS} + 2\text{Ag}$) und von dem Bleiüberschuss unter Bildung von silberhaltigem „Werkblei“ aufgenommen wird; man kann aber auch die Silbererze oder silberhaltigen Hüttenproducte unter Zuschlag von Bleierzen denjenigen Schmelzmethode unterwerfen, welche zur Gewinnung des Bleis dienen, wobei man gleichfalls „Werkblei“ erhält. Aus letzterem, wie es namentlich aus silberhaltigem Bleiglanz resultirt, lässt sich Silber in verschiedenartiger Weise gewinnen:

durch die „Treibarheit“, indem man das Werkblei in einem Gebläseflamofen in einem oxydirenden Luftstrom bei allmählich gesteigerter Temperatur solange schmilzt, bis alles Blei in Bleiglätte übergegangen ist, die sich über dem Metall ansammelt und abfließt, so dass schliesslich reines Silber zurückbleibt. Sehr silberarmes Werkblei wird vor dem Abtreiben „pattinsonirt“, indem man es in eisernen Kesseln schmilzt und langsam erkalten lässt, wobei zuerst fast silberfreies Blei auskrystallisirt, das man von der leichter schmelzbaren und daher länger flüssig bleibenden Silberbleilegierung unschwer trennen kann. Das an anderen Orten übliche „Parkesiren“ erfordert weniger reines Blei als das vorgenannte Verfahren und beruht darauf, dass man dem geschmolzenen Werkblei bei einer den Schmelzpunkt des Zinks wenig übersteigenden Temperatur Zink unter Umrühren zufügt, worauf das letztere sich mit allem Silber und etwas Blei zu einem bei der langsamen Abkühlung an die Oberfläche steigenden, leicht abhebbaren Schaume vereinigt, welcher der Treibarheit unterworfen wird.

Ein zweites Verfahren der Silbergewinnung begründet sich darauf, dass das Quecksilber sich leicht mit metallischem Silber vereinigt, oder auch dasselbe aus mehreren seiner Verbindungen (Ag_2S , AgCl) aufnimmt, indem flüssiges Silberamalgam entsteht. In der Praxis sucht man meistens die verschiedenen Silbererze durch Rösten mit Chlornatrium in Chlorsilber umzuwandeln; man zerlegt das Chlorsilber hierauf durch Eisen ($2\text{AgCl} + \text{Fe} = 2\text{Ag} + \text{FeCl}_2$) und fügt schliesslich Quecksilber zu. In Ländern, wo das Brennmaterial kostbar ist (Peru, Mexico), geschieht diese Ueberführung, indem man den fein gemahlenen Erzen Kupfervitriol und Kochsalz zugibt und diese Mischung in gepflasterten Höfen durch Maulthiere etc. gründlich durchtreten lässt; durch das zunächst entstandene Kupferchlorid erhält man Chlorsilber, das schliesslich durch die erforderliche Quecksilbermenge in die Form des leicht abtrennbaren Silberamalgams gebracht wird. Erhitzt man das Silberamalgam in Retortenöfen, so destillirt das Quecksilber ab, und metallisches Silber bleibt zurück.

Zur Silbergewinnung auf nassem Wege führt man gewöhnlich das Metall in Chlorsilber oder Silbersulfat über, löst ersteres in Kochsalzlösung, letzteres in Wasser, und schlägt das Silber aus diesen Lösungen durch metallisches Kupfer nieder. Je nach der Beschaffenheit der Silbererze verfährt man auch noch nach mehreren anderen, weniger wichtigen Methoden, welche indessen stets ein nur annähernd reines Metall liefern.

Die Weltproduction an Silber (1880 ca. $2\frac{1}{4}$ Mill. *kg*) stieg 1894 auf 5·2 Mill. *kg*; hiervon producirten die Vereinigten Staaten 1·5 Mill., Mexico 1·4 Mill., Bolivia 0·7 Mill., Australien 0·6 Mill., Deutschland und Oesterreich zusammen gegen 0·3 Mill. *kg*.

Chemisch reines Silber wird erhalten, wenn man reines Chlorsilber AgCl mit Natriumcarbonat schmilzt oder durch Erwärmen mit Natronlauge unter langsamem Zusatz von Traubenzucker reducirt; man kann auch kalt gefälltes Chlorsilber unter Wasser mit metallischem Zink oder Eisen in Berührung bringen, welche ihm das Chlor entziehen.

Das Silber ist ein rein weisses Metall vom spec. Gew. 10·5, bei rauher Oberfläche glanzlos, aber höchst politurfähig; es leitet Wärme und Elektrizität besser wie alle anderen Metalle, ist weich und sehr dehnbar. Das gediegene Silber findet sich oft in kleinen, regulären Krystallen, besonders Würfeln oder Octaedern, die einseitig verkürzt oder verlängert sind; auch als Hüttenproduct hat man Octaeder erhalten. Zu sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen oder aus seiner ammoniakalischen Lösung durch reducirende organische Substanzen als dünne, am Glas anhaftende Schicht (Silberspiegel) ausgeschieden, lässt das Silber blaues Licht durch. Es schmilzt bei 954° unter Volumverringern (wie das Wasser) und lässt sich bei Weissglühhitze (durch das Knallgasgebläse) unter Bildung blassblauen Dampfs destilliren. Luft, Sauerstoff und

Wasser greifen das Silber weder in der Kälte noch in der Hitze an, in Ozon überzieht sich Silber jedoch mit einer dünnen Haut von Superoxyd. Geschmolzenes Silber absorbiert an der Luft sein 20faches Volumen Sauerstoff, welcher beim Erstarren wieder entweicht. In einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Atmosphäre bedeckt sich das Silber mit Schwefelsilber. Das beste Lösungsmittel des Metalls ist verdünnte Salpetersäure, mit welcher Silbernitrat AgNO_3 entsteht; auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich Silber zu Silbersulfat, von Salzsäure wird es dagegen selbst in der Hitze kaum angegriffen. Gegen schmelzendes Kalihydrat ist es sehr beständig, weshalb man für Kalischmelzen oft Silberschaalen benutzt.

Chemisch reines Silber wird (seiner Weichheit wegen) fast nur für chemische Apparate (Schalen etc.) benutzt; es dient für die Darstellung von Silbersalzen; ferner zum Ueberziehen anderer Metalle mit einer Silberschicht. Dieses Versilbern lässt sich auf verschiedenerelei Art bewerkstelligen. Kupferblech oder Draht kann man mit Silberplattiren, wenn man die beiden Metalle, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln zusammenwalzt. Im Feuer versilbert man, indem man das betreffende Metall mit Silberamalgam bestreicht und das Quecksilber durch Ausglühen entfernt. Neuerdings bringt man meistens die galvanische Versilberung in Anwendung, indem man aus einer Lösung von Kaliumsilbercyanid AgCN.KCN durch den galvanischen Strom das Silber auf der negativen Elektrode niederschlägt; welche letztere dann aus dem zu versilbernden Gegenstande gebildet wird. — Gleichmässige Metallspiegel auf Glas erhält man wie erwähnt dadurch, dass man das Metall aus seiner ammoniakalischen Lösung durch organische Reductionsmittel, wie Milch- oder Traubenzucker niederschlägt.

Das Silber legirt sich nicht nur mit Blei, Zink und Quecksilber, was für seine Gewinnung (s. o.) von Bedeutung ist, sondern bildet auch Legirungen mit anderen Metallen, wie Zinn, Gold, Kupfer u. s. w., die von grosser praktischer Bedeutung sind. Man legirt das Silber für die Verarbeitung zu Münzen, Geräthen u. s. w. fast stets mit Kupfer, weil die röthlichen Silberkupferlegirungen härter, klingender und zäher sind, wie das reine Metall. Setzt man reines Silber = 1000, so wird der „Feingehalt“ seiner Kupferlegirungen in Tausendsteln angegeben, indem beispielsweise eine solche mit 10 Proc. Kupfer den Feingehalt 0.900 hat; es ist das die Zusammensetzung vieler Silbermünzen; völlig homogen scheint von diesen Legirungen freilich nur die zu sein, welche nach dem Verhältnisse Ag_6Cu_4 zusammengesetzt ist.

Sauerstoffverbindungen des Silbers.

Das Silber hat drei Oxydationsstufen, von denen jedoch nur diejenige Ag_2O entsprechende Salze liefert.

Silbersuboxyd, Silberquadrantoxyd, Ag_4O , wird anscheinend durch Reduction von citronensaurem Silber (und anderen Silbersalzen) im Wasserstoffstrome bei 100° erhalten, und bildet ein schwarzes, leicht Sauerstoff abgebendes Pulver.

Silberoxyd, Ag_2O . Das „Silberoxyd“ ist das salzbildende Oxyd des Silbers, dessen Salze mit den Kupferoxydul- oder Cuprosalzen, wie Cu_2Cl_2 , Kupferchlorür, grosse Aehnlichkeit haben und demnach eigent-

lich als „Silberoxydulsalze“ zu bezeichnen wären. Silberoxyd Ag_2O fällt als amorphes, dunkelbraunes Pulver aus auf den Zusatz von Alkalilauge oder Barytwasser zu der Lösung eines Silbersalzes und zersetzt sich nach dem Trocknen bei etwa 250° in Metall und Sauerstoff. In Wasser ist es nicht ganz unlöslich und ertheilt demselben alkalische, das rothe Lakmuspapier bläuende Reaction; wodurch das Silber an die Alkalimetalle erinnert. Diesem Verhalten entspricht auch die neutrale Reaction der Silbersalze, während die meisten übrigen Metallsalze sauer reagiren. Ein den Alkalioxydhydraten entsprechendes Silberoxydhydrat ist nicht bekannt, ganz ähnlich denselben reagirt jedoch frisch gefälltes, feuchtes Silberoxyd. Dieses letztere ist in Ammoniak leicht löslich, indem sich eine höchst explosive schwarze Verbindung, das beim Verdunsten in schwarzen Krystallen anschliessende Knallsilber $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$, bildet.

Silberdioxyd oder -peroxyd, Ag_2O_2 , bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf Silber oder Silberoxyd; leitet man den galvanischen Strom mittelst Platinelektroden durch mässig concentrirte Silbernitratlösung, so erhält man das Peroxyd am positiven Pol in schwarzen, glänzenden, mitunter prismenartig an einander gereihten Octaedern. Schon wenig oberhalb 100° zersetzt es sich in Sauerstoff und Silberoxyd.

Halogenverbindungen des Silbers.

Mit den Halogenen vereinigt sich das Silber leicht direct.

Silberchlorid, **Chlorsilber**, AgCl . Das natürlich vorkommende Hornsilber, AgCl , krystallisirt in regulären Formen. Aus Silbersalzlösungen scheidet sich Chlorsilber nach Zusatz von Salzsäure oder einem löslichen Chlorid als weisser, käsiger Niederschlag vom spec. Gew. 5.5 aus, der bei 450° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten unter starker Ausdehnung zu einer zähen, farblosen Masse erstarrt. In Wasser und verdünnten Säuren löst sich das Chlorsilber gar nicht, etwas in concentrirten Alkalichloridlösungen und sehr leicht in Ammoniak, Cyankalium und Natriumhyposulfit unter Bildung leicht löslicher Doppelverbindungen. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhält man das Chlorsilber in grossen, glänzenden Octaedern. Trockenes Chlorsilber absorbt Ammoniakgas; die entstehende Verbindung $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ gibt das Gas schon sehr leicht wieder ab, was man zur Darstellung reinen flüssigen Ammoniaks (S. 63) benutzen kann. — Das frisch gefällte Chlorsilber ist weiss, färbt sich jedoch am Lichte unter Zersetzung rasch violett und zuletzt schwarz; ähnlich verhalten sich auch die anderen Halogenverbindungen des Silbers, auf deren Lichtempfindlichkeit bekanntlich die Photographie beruht; s. w.

Silberbromid, **Bromsilber**, AgBr . Wird wie das Chlorid aus Silberlösungen dargestellt und gleicht demselben fast durchweg, indem es sich nur durch seine schwach gelbliche Farbe und seine Schwerlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet. Beim Erhitzen in Chlorgas geht es in das Chlorid über, indem Brom entweicht (vgl. S. 165).

Silberjodid, **Jodsilber**, AgJ . Bildet einen dem vorstehenden sehr ähnlichen, jedoch hellgelben und in wässrigem Ammoniak fast nicht löslichen Niederschlag. Aus einer Lösung in concentrirter Jodwasser-

stoffsäure (die man direct aus Silber erhalten kann), setzt sich Jodsilber in blassgelben, hexagonalen Prismen ab, die sich bei 146° plötzlich unter starker Wärmeentbindung in dunkelgelbe reguläre Krystalle umwandeln, welche beim Erkalten jedoch in die erstere Form zurückgehen.

Die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze versetzt dieselben, auch wenn sie nur einen Moment belichtet wurden, in einen Zustand, in dem sie leicht von gewissen Substanzen zu Metall reducirt werden. In der Photographie benutzt man dieses Verhalten, indem man Glasplatten mit einer Collodiumschicht, in der sich lösliche Jodide oder Bromide befinden, überzieht und hierauf bei Lichtabschluss in eine Silbernitratlösung eintaucht; derart bedeckt sich die Platte mit den lichtempfindlichen Silberhalogeniden. Wirft man nun in der Camera vermittelst einer Linse auch nur sehr kurze Zeit das aufzunehmende Bild auf die Oberfläche der präparierten Platte, so lässt sich das Bild, ohne direct sichtbar zu werden, doch nachträglich „entwickeln“, wenn man die exponirt gewesene Platte mit Lösungen von Eisenvitriol, Pyrogallussäure u. dgl. übergiesst: an den Stellen der stärkeren Belichtung wird mehr Silber reducirt, als an den anderen, und an den völlig dunkel gebliebenen gar keines. Wäscht man dann das unangegriffen gebliebene Halogensilber mit Cyankaliumlösung oder mit Natriumthiosulfat aus („fixiren“), so erhält man ein „Negativ“. Auf diesem ist für die hellen Partien des Bildes fein vertheiltes, grauschwarzes Silber ausgeschieden, für die dunklen dagegen nichts. Legt man unter die negative Platte nun wie oben präparirtes, lichtempfindliches Silberpapier, und setzt dasselbe andauernd dem Licht aus, so wird es unter den durchsichtigen Stellen des Negativs mehr oder weniger durch Reduction zu Silber geschwärzt und nachdem man auch aus dem Papier in einem Natriumthiosulfatbade das unveränderte Halogensilber ausgewaschen, resultirt das lichtbeständige „Positiv“ (Photographie).

Interessant und wichtig ist, dass nicht alle Farben des Spectrums in gleicher Weise chemisch wirksam sind; am meisten ist dieses der Fall für die violetten und blauen Strahlen, am wenigsten für die gelben und rothen. In Folge dessen erscheinen auf einem gewöhnlichen Silberpositiv hellgelb und hellroth als dunkelgrau oder schwarz, während umgekehrt dunkelblau oder violett fast weiss werden.

Fluorsilber, AgFl . Eine in Wasser leicht lösliche, hellgelbe, hornähnliche Masse.

Silbercyanid, Cyansilber , AgCN , wird aus gelösten Silbersalzen durch Blausäure oder Alkalicyanide als weisser, käsiger, dem Chlorsilber durchaus ähnlicher, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag abgeschieden. Am Licht schwärzt sich das Cyansilber nicht, durch Salzsäure wird es unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Mit Ammoniak vereinigt es sich unter Bildung von löslichem $\text{AgCN} \cdot \text{NH}_3$, monoclinen Tafeln, die leicht NH_3 verlieren. In Cyankalium löst es sich als Cyansilbercyankalium oder Kaliumsilbercyanid, $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$, reguläre Octaeder, im 4-fachen Gewichte Wasser löslich, das bei der galvanoplastischen Versilberung Verwendung findet (s. o. S. 359).

Salze des Silbers mit Oxysäuren.

Silbernitrat, salpetersaures Silber, AgNO_3 . Wird durch Auflösen von reinem Silber in mässig verdünnter Salpetersäure dargestellt, und in Krystallen oder in Stangenform („Höllenstein“) in den Handel gebracht. Es bildet farblose, rhombische, mit Kaliumnitrat isomorphe Tafeln vom specif. Gew. 4.3, schmilzt bei ca. 200° und erstarrt zu einer faserig krystallinischen Masse. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich im halben Gewichte Wasser, oder im vierfachen Gewichte siedenden Alkohols auf. Die Lösung reagirt neutral; nach Ammoniakzusatz und Eindunsten erhält man ziemlich beständige rhombische Krystalle, $\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3$. Nur völlig reines Silbernitrat ist lichtbeständig. Wie die übrigen löslichen Silbersalze besitzt es einen sehr unangenehmen, metallischen Geschmack und ist giftig; häufigen Gebrauch macht man von seinen stark ätzenden Eigenschaften. Neben der Anwendung für die Photographie ist von Bedeutung auch diejenige in der analytischen Chemie.

Silbernitrit, AgNO_2 . Fällt durch Kaliumnitrit (5 Theile) aus der concentrirten Lösung des vorigen Salzes (8 Theile) aus. In Wasser schwerlösliche, schon bei 100° zersetzliche Nadeln. Vermischt man eine wässrige Lösung von Silbernitrit mit einer solchen von Hydrazinsulfat, dann bildet sich unter Wasseraustritt ($\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2\text{NH} = \text{N}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$) das unlösliche und explodirbare Stickstoffsilber N_3Ag (vgl. S. 68).

Silbercarbonat, Ag_2CO_3 , blassgelber, lichtempfindlicher Niederschlag. Verliert CO_2 bei 200° und hinterlässt zuletzt metallisches Ag.

Silberphosphat, Ag_3PO_4 , gelb und amorph, in Wasser nicht, in NH_3 und NO_3H leicht löslich.

Silbersulfat, Ag_2SO_4 . Durch Auflösen von Silber in concentrirter, oder von Silbercarbonat in verdünnter Schwefelsäure, oder auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer concentrirten Silbernitratlösung. Kleine glänzende, rhombische Krystalle, die sich erst in ca. 200 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen. Von Schwefelsäure wird es leicht aufgenommen unter Bildung eines sauren Sulfats HAgSO_4 ; mit Schwefelsäureanhydrid gibt es eine krystallinische Masse $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Schwefelsilber.

Silbersulfid, Ag_2S , findet sich regulär krystallisirend als Silberglanz vom spec. Gew. 7.3 und wird durch Schwefelwasserstoff aus Silberlösungen als schwarzbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, der sich nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in heisser concentrirter Salpetersäure auflöst.

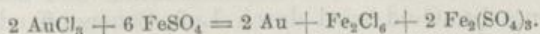
Die qualitative Nachweisung und quantitative Bestimmung des Silbers gelingt leicht mittelst des sehr charakteristischen Chlorsilbers, das in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist und sich am Lichte schwärzt. Mitunter wägt man es auch als metallisches Silber, Schwefelsilber oder Cyansilber. Silber lässt sich in Lösungen sehr bequem auch volumetrisch mit Hilfe eingestellter Lösungen von Salzsäure, Chlornatrium oder Rhodankalium messen.

34. Gold.

Au = 197.2.

Das Gold (aurum) tritt fast stets gediegen auf und in Folge dessen machten sein lebhafter Glanz, seine schöne Farbe und die Leichtigkeit seiner Bearbeitung es in sehr früher Zeit bekannt und hochgeschätzt. Es findet sich in Formen des regulären Systems, meistens verzerrt und undeutlich und immer mit mehr oder weniger Silber (von 1 bis 40 Proc.) legirt. Entweder ist das Gold in Adern noch auf seiner ursprünglichen Lagerstätte in Quarzgängen und einigen älteren Gesteinen eingesprengt, oder es sammelt sich in den durch Verwitterung solcher goldführenden Felsgesteine gebildeten aufgeschwemmten Schichten und sehr allgemein in kleinen Mengen im Flusssande. Trotz seiner grossen Verbreitung (der Goldgehalt des Oceans beträgt nach neueren Versuchen etwa 65 mgr auf 1 cbm, und sonach insgesamt etwa 100 Mill. t), begegnet man ihm jedoch nur an einzelnen Stellen in grösserer Menge. Seltener trifft man das Gold als Amalgam an oder in Verbindung namentlich mit Tellur als Schrifterz (Au, Ag)₂Te₃, Calaverit AuTe₂, Blättererz (Nagyagit) (Pb, Au)₂(Te, S, Sb)₃, Wismuthgold Au₂Bi u. s. w.

In Europa findet man es besonders in Deutschland (1894 wurden producirt 3315 kg) und in Ungarn und Siebenbürgen (jährlich 2–3000 kg); sehr beträchtliche Mengen des Edelmetalls (1894: 41000 kg) producirt das östliche Granitgebirge des Ural und dessen Alluvialterrain. Obenan in Bezug auf Goldproduction stehen die Vereinigten Staaten, seitdem 1848 in Californien Gold (1894: 60.000 kg) entdeckt wurde und Australien (1851) nebst Neuseeland (1894: 65.000 kg). Insgesamt werden neuerdings jährlich über 200.000 kg Gold im Werthe von etwa 600 Mill. Mark oder 30 Mill. Pfd. St. gewonnen. Dabei wendet man je nach der Art des Vorkommens entweder rein mechanische Operationen an (Schlämmpocess), oder man bringt daneben, mitunter sogar ausschliesslich, chemische Processe zur Anwendung. Wäscht man den goldführenden Sand mit Wasser, oder richtet man aus hochgelegenen Reservoirs kommendes Wasser in kräftigen Strahlen gegen das goldführende Alluvialterrain, so werden alle specifisch leichteren Substanzen vom Wasser weggeschwemmt und das sehr schwere Gold sammelt sich am Boden der Waschröge oder Canäle an. Um das Gold aus Quarzgängen und anderen Gesteinen zu isoliren, pulvert man dieselben und zieht das Metall mit Quecksilber aus (Amalgamation); erhitzt man das Amalgam in eisernen Retorten, so destillirt das flüchtige Quecksilber über und Gold bleibt zurück, welches man umschmilzt und in eiserne Formen giesst. Goldführende Erze (Eisenkiese etc.) werden geröstet, mit Wasser befeuchtet und mit Chlor behandelt, wodurch lösliches Goldchlorid entsteht; man laugt mit Wasser aus, schlägt das Gold durch reducirenden Eisenvitriol nieder und schmilzt es schliesslich mit Borax um.



Die seit 1885 in Transvaal aufgefundenen Golderze (1894: 75.000 kg im Werth von etwa 225 Mill. Mark), werden zunächst mit Quecksilber, sodann mit Chlor behandelt, worauf man seit 1891 schliesslich in cementirten Gruben das nicht amalgamirbare Gold, nach dem Arthur-Forrest-Verfahren mit einer verdünnten Lösung von Cyankalium extrahirt. Hierbei bildet sich unter Mitwirkung von Luftsauerstoff oder Oxydationsmitteln (MnO₂, H₂O₂, CNBr) das lösliche Kaliumaurocyanid:

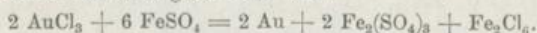


wobei die Hälfte des Luftsauerstoffs activirt wird und Wasserstoffsuperoxyd bildet, das

im weiteren Verlauf des Processes Gold ohne Luftzutritt in Lösung bringt. Ein grosser Theil des CNK gibt dabei mit Sauerstoff CONK, wird durch das CO_2 der Luft in Blausäure CNH umgesetzt, oder von den Sulfiden des Eisens, Kupfers etc. verbraucht. Aus der goldhaltigen Cyanidlauge fällt man das Edelmetall durch Zinkspähne wieder aus: $2 \text{Au}(\text{CN})_2\text{K} + \text{Zn} = \text{Zn}(\text{CN})_4\text{K}_2 + 2 \text{Au}$, wobei aber ebenfalls erhebliche Zinkmengen verloren gehen. Es fehlt nicht an Vorschlägen zur Verbesserung dieses werthvollen Verfahrens.

Ein fünftes grosses Vorkommen, arktische Goldlager von ausserordentlichem Reichtum, erregt seit dem Sommer 1897 die Aufmerksamkeit: im nordwestlichen Canada und den Grenzdistricten von Alaska, im Thale des Klondyke (Hirschfluss) und bei dessen Mündung in den 3000 engl. Meilen langen Jukonfluss findet sich das Gold im Alluvium der Flüsse und im Gestein.

Um das natürliche Gold von dem stets beigemengten Silber und Kupfer zu befreien, zieht man die letzteren durch Erhitzen mit Salpetersäure aus. Die Scheidung der Metalle ist jedoch nur dann vollständig, wenn auf 1 Gewichtstheil Gold 2 bis 3 Theile Silber zugegen sind. Silberarme Goldlegirungen werden deshalb, bevor man sie einer solchen Behandlung unterwirft, mit soviel Silber zusammengeschmolzen, dass der Silbergehalt etwa 75 Proc. beträgt; von diesem Verhältnisse hat man die Scheidung auch als solche durch die Quart oder Quartation bezeichnet; jedoch sind noch andere Proportionen zur Isolirung des Goldes wohl geeignet. — Auch durch „Affination“, Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, kann man das Silber und Kupfer ausziehen, während das Gold unangegriffen zurückbleibt. — Behandelt man das Rohgold mit Königswasser, so geht das Silber in unlösliches Chlorsilber über, während das Gold als Chlorgold AuCl_3 gelöst und aus der Lösung durch Eisenvitriol wieder abgeschieden wird:



Mitunter führt man das Gold nach dem Rösten der Erze durch Chlor in Chlorid über. Sehr reines Gold erhält man ferner bisweilen mit Hilfe der Elektrolyse, indem man das Gold aus den obigen Doppelcyanidlösungen auf Bleiplatten, die als Kathoden dienen, niederschlägt. Goldsilberlegirungen hängt man als Anoden in ein Bad von verdünnter Silbernitratlösung; an die aus Silberplatten bestehenden Kathoden wandert dann reines Silber, während das Gold beim Zerfall der Anoden zu Boden sinkt.

Das reine, bisweilen sich auch in gut ausgebildeten regulären Octaedern oder Dodekaedern findende Gold ist kaum härter als Blei und unter allen Metallen das dehnbarste. Von den luftbeständigen reinen Metallen ist das Gold das einzige mit gelber Oberflächenfarbe. Das äusserst dünne Blattgold, wie man es durch Auswalzen und Ausschlagen des Goldes erhält (2 Gramm Gold auf 1 Quadratmeter) lässt das Licht mit blaugrüner Farbe durch. Aehnlich verhält sich das aus einer verdünnten Lösung ausgefällte Gold. Bei 17.5° ist Gold 19.33mal schwerer als Wasser von gleicher Temperatur. Die Elektrizität und Wärme leitet es sehr gut, obwohl weniger, als das Silber. Es schmilzt unter starker Ausdehnung bei etwa 1060° zu einer blaugrünen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten wieder sehr stark zusammenzieht und daher nicht zum Giessen geeignet ist. Gold wird durch Luft, Sauerstoff oder Wasser bei keinem Wärmegrade angegriffen, wohl aber durch die Alkalien und ihre Nitrate. Das Gold ist in den genannten Säuren unlöslich; in Chlornasser oder Königswasser, welches von dieser Fähigkeit seinen Namen hat, löst es sich dagegen mit Leichtigkeit zu Chlorgold auf.

Eine wichtige Verwendung des Goldes ist die zum Ueberziehen anderer Gegenstände, zum Vergolden. Hierzu kann man das Blattgold, oder auch Goldamalgam benutzen; am häufigsten jedoch bedient man

sich der Vergoldung auf galvanischem Wege, indem man das Doppelcyanid $\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$ durch den galvanischen Strom zerlegt.

Die Goldlegirungen sind meistens fester und härter, als das reine, weiche und sich daher rasch abnutzende Metall, obwohl weit weniger dehnbar als dieses. Am wichtigsten sind diejenigen mit Kupfer und Silber, welche zur Herstellung von Goldmünzen und Schmuckwaaren dienen. Beispielsweise enthalten deutsche, französische, belgische und nordamerikanische Goldmünzen 90 Proc. Gold und 10 Proc. Kupfer, österreichische Ducaten 98.6 Proc. Gold und 1.4 Proc. Kupfer. Hochgelbes Gold enthält viel Silber, hochrothes viel Kupfer.

Sauerstoffverbindungen des Goldes.

Goldoxydul, Au_2O , entsteht unrein bei der Behandlung des Goldchlorürs mit kalter, verdünnter Kalilauge als braunviolett Pulver, das sich zwischen $200\text{--}250^\circ$ vollständig in Gold und Sauerstoff zerlegt. Reines Goldoxydulhydrat AuOH erhält man als höchst fein zertheiltes, dunkelviolett Pulver, wenn man zu einer Goldchloridlösung unter guter Kühlung schweflige Säure und hierauf verdünnte Kalilauge zufügt. Frisch gefällt ist es in kaltem Wasser mit tiefblauer Farbe löslich.

Goldoxyd, Au_2O_3 , bekommt man durch Trocknen bei 100° aus dem Oxydhydrat als dunkelgrünes, sehr leicht zersetzliches Pulver. Das Goldoxydhydrat, $\text{Au}(\text{OH})_3$, wird aus Goldchloridlösung am besten dargestellt, indem man dieselbe mit Magnesia fällt und dem Niederschlag von Goldoxyd-Magnesia die letztere durch Behandeln mit schwacher Salpetersäure entzieht. Es erscheint als meistens gelbrothes bis braunes Pulver, das eine schwache Base ist, andererseits aber auch saure Eigenschaften besitzt, indem es sich in Alkalien leicht zu goldsauren Salzen oder Auraten löst: Kaliumaurat, $\text{Au}_2\text{O}_4\text{K}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche und alkalisch reagirende Nadeln, deren wässrige Lösung mit vielen Metallsalzen Fällungen der betreffenden Aurate gibt. Durch Uebergiessen des Oxydhydrats mit Ammoniak oder Fällen des Goldchlorids mit demselben erhält man Knallgold, $\text{AuNH} \cdot \text{NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, eine in trockenem Zustande äusserst heftig explodirende Substanz.

Halogenverbindungen des Goldes.

Goldchlorür, AuCl , bildet sich beim Erhitzen des Goldchlorids auf 185° als gelblichweisses Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich damit jedoch in der Kälte langsam, in der Wärme rasch in Goldchlorid AuCl_3 und Au zerlegt. Für sich stärker erhitzt, verliert es alles Chlor.

Goldchlorid, AuCl_3 , erhält man durch Auflösen des Goldes in Königswasser, und in neutraler Lösung beim Zersetzen des Chlorürs mit Wasser. Es bildet grosse, braunrothe, zerfliessliche Krystalle. Beim Eindampfen der verdünnten Lösung zersetzt es sich theilweise unter Bildung von Chlorür. Dampft man das Goldchlorid mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure ein, so krystallisiren lange, gelbe Nadeln von Chlorwasserstoffgoldchlorid AuCl_4H , welches als eine Säure auf-

gefasst werden kann; entsprechende Salze, wie Ammoniumgoldchlorid $\text{AuCl}_3 \cdot \text{CINH}_4$, entstehen durch directe Vereinigung der Componenten.

Die übrigen Halogenverbindungen des Goldes sind noch unbeständiger als die vorstehenden; beim Erhitzen gehen alle sehr leicht in metallisches Gold über.

Goldbromür, AuBr_3 , graue in Wasser unlösliche Masse; Goldbromid, AuBr_3 , dunkelrothe Salzmasse; Goldjodür AuJ , citronengelbes, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzendes Pulver; Goldjodid, AuJ_3 , sehr unbeständige Verbindung, beständiger in Doppelsalzform mit Alkalijodiden z. B. als Kaliumgoldjodid AuJ_4K , glänzende, schwarze Prismen, durch Wasser zersetzlich.

Goldcyanür, Cyangold, AuCN . Gelbes Krystallpulver, nicht löslich in Wasser, Alkohol oder Aether. Von Säuren wird es kaum angegriffen, selbst Königswasser wirkt nur allmählich ein. Natriumhyposulfit, sowie heisses wässriges Ammoniak lösen es; ebenso Alkali-cyanide, z. B. als Kalium-Aurocyanid $\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$, rhombische Octaeder, das namentlich bei der Goldgewinnung durch das Cyankaliumverfahren (s. o.) entsteht und dessen Lösung zum galvanischen Vergolden dient. Auricyanwasserstoff, $\text{Au}(\text{CN})_4\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$, grosse, farblose, an der Luft beständige, leicht lösliche Tafeln; einbasische Säure.

Von Sauerstoffsäuren wird das Gold nicht gelöst und lassen sich einfache Salze desselben mit solchen Säuren auch auf Umwegen nicht darstellen. Man kennt nur einige sich vom Goldoxydul ableitende, complicirtere Doppelsalze der schwefligen und unterschwefligen Säure z. B. $\text{Au}_2\text{SO}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, rother Niederschlag; $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, farblose Krystallnadeln, in Wasser löslich, scheidet mit Eisenvitriol oder Oxalsäure kein Gold ab.

Wie zum Sauerstoff, hat das Gold auch zum Schwefel nur eine sehr geringe Verwandtschaft; eine directe Vereinigung der beiden Substanzen findet nicht statt. Die drei Sulfide Au_2S , Au_2S_3 und Au_4S_4 sind mit mehr Sicherheit in Doppelverbindungen, als für sich bekannt. Eine erwärmte Lösung von Goldchlorid wird durch Schwefelwasserstoffgas reducirt; aus einer kalten Lösung von Goldchlorid fällt jedoch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein Sulfid von nicht ganz constanter Zusammensetzung als schwarzer Niederschlag aus; in Schwefelalkalien löst sich derselbe unter Bildung von Sulfosalzen.

Mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth verbindet sich Gold beim Erhitzen zu grauen oder weissen, sehr spröden Legirungen.

Als Goldpurpur bezeichnet man den purpurfarbenen Niederschlag, welcher sich durch Zinnoxidulsalzlösung in wässrigem Goldchlorid bildet, und etwas wechselnde Zusammensetzung hat. Wahrscheinlich besteht derselbe aus höchst fein vertheiltem Golde, das sich auf Zinddioxydhydrat niedergeschlagen hat; er wird zur Darstellung von Goldrubinglas und farbiger Emaille benutzt und kann auch zur Prüfung der in der Reductionsflamme am Kohlestäbchen abgesetzten Metallfitter (die man in Königswasser löst) auf Gold dienen.

Die sichere Nachweisung und Bestimmung des Goldes beruht auf seiner Fällbarkeit als Metall, auch wenn die meisten übrigen Metalle zugegen sind, durch Eisen-

vitriol, Oxalsäure, arsenige Säure u. s. w. Goldarmen Erzen entzieht man das Metall durch Chlorwasser und fällt es aus der eingedampften Lösung durch arsenige Säure; ein Goldgehalt in Silbermünzen hinterbleibt nach dem Behandeln mit Salpetersäure als schwarzes Pulver.

Zusammenstellung der Natriumgruppe.

	Atom- gewicht	Specif. Gewicht	Schmelz- punkt	Siedepunkt unter gew. Druck	Atomvolumen: Atomgewicht Specif. Gewicht
Lithium . .	7.03	0.59	180°	bei heller Rothglut	11.8
Natrium . .	23.05	0.97	97.6°	ca. 742°	23.7
Kupfer . . .	63.6	8.94	1080°	bei starker Weissglut	7.1
Silber . . .	107.93	10.5	954°	bei Weissglut	10.2
Gold	197.2	19.33	1060°	—	10.2

In den Elementen dieser Gruppe tritt der elektropositive und metallische Charakter sehr stark hervor. Schon das Anfangsglied der Reihe, das Lithium, ist ein Körper, der das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt und ein Oxyd von stark basischen Eigenschaften liefert. Noch reactionsfähiger in gleichem Sinne erweist sich das Natrium.

Dem Natrium und Lithium werden als eine Untergruppe Kupfer, Silber und Gold angereiht, doch unterscheiden sich bei manchen Analogien die letzteren Metalle von den ersteren fast noch stärker, als die Untergruppe (Zink-Cadmium-Quecksilber) vom Magnesium und Beryllium. An das Natrium erinnert das Kupfer durch seine Veränderlichkeit an feuchter Luft; die Aehnlichkeit der Verbindungen des Natriums, Kupfers und Silbers tritt auch in der gleichen Krystallform der Chloride NaCl, CuCl und AgCl hervor; isomorph sind ferner die Sulfate Na_2SO_4 und Ag_2SO_4 ; u. s. w. Andererseits stehen Cu—Ag—Au im System (S. 121) und ihrem Gesamtverhalten nach in der Mitte zwischen Zn—Cd—Hg und Co—Pd—Pt. Daher und aus den bereits früher (S. 130) dargelegten Gründen empfiehlt es sich, die speciellere Behandlung von Kupfer, Silber und Gold an diejenige des Lithiums und Natriums anzuschliessen, während die Alkalimetalle K—Rb—Cs als die elektropositivsten Körper am Ende der Einzelbesprechungen ihre natürliche Stellung finden.

Kupfer, Silber und Gold sind diejenigen Elemente von ausgesprochenstem elektropositiven und metallischen Charakter, welche diesen letzteren besonders in ihren physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck bringen: sie sind im höchsten Grade dehnbar, politurfähig und metallglänzend, und besitzen die grösste Fortpflanzungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität. Andererseits zeigen diese Metalle eine zugleich mit dem Atomgewicht wachsende Indifferenz in chemischer Beziehung, welche offenbar in engem Zusammenhang mit ihrem kleinen Atomvolumen steht, d. h. dadurch bedingt wird, dass sich die gleichartigen Atome unter einander mit grosser Energie anziehen und festhalten. Auch

im hohen specifischen Gewicht, sowie in den hohen Schmelz- und Verflüchtigungstemperaturen dieser Elemente findet dieselbe Sachlage einen weiteren Ausdruck.

Ein recht ähnliches Verhalten unter sich und in schwächerem Maasse auch mit dem Natrium besitzen die drei Metalle in denjenigen Verbindungsformen, in welchen sie einwerthig sind; ausserdem kennt man jedoch für Kupfer noch zahlreiche Verbindungen, in denen dasselbe zweiwerthig auftritt, und für das Gold auch solche, in denen es dreiwertig ist und einen schon mehr elektronegativen, säureähnlichen Charakter aufweist.

Lösungen.

Unter einer Lösung versteht man die gleichmässige Vertheilung eines Körpers in einer Flüssigkeit, unter Bildung einer durchaus homogenen, ebenfalls flüssigen Masse. Je nachdem der gelöste Körper fest, flüssig oder gasförmig ist, spricht man von einer eigentlichen Lösung, einer Mischung, oder einer Absorption.

Die Löslichkeit einer Substanz in einer bestimmten Flüssigkeit, dem Lösungsmittel, wird durch die Gewichtsmenge oder das Volum der Substanz gegeben, welche sich unter gegebenen Bedingungen in der Flüssigkeit lösen kann. Man unterscheidet demgemäss zwischen leicht und schwer löslichen Körpern. Die Löslichkeit ist abhängig von der Natur der in Frage kommenden Substanzen, der Temperatur und dem Druck. Hat eine Flüssigkeit von irgend einem festen Körper bei einer gewissen Temperatur soviel aufgenommen, als sie vermag, dann ist die Lösung eine gesättigte, anderenfalls eine „ungesättigte“ oder „verdünnte“; kühlt man eine gesättigte Lösung auf tiefere Temperaturen ab, oder entfernt man das Lösungsmittel durch Verdunsten, so scheidet sich in der Regel der feste Körper in Krystallen aus. Beim Abkühlen verbleibt unter gewöhnlichen Bedingungen nur soviel vom Körper in Lösung, als seiner Löslichkeit bei der Abkühlungstemperatur entspricht. Bisweilen hält die Flüssigkeit aber auch mehr feste Substanz zurück: übersättigte Lösungen (S. 346.) Ebenso wie die Löslichkeit fester Körper in einer Flüssigkeit gewöhnlich an bestimmte Grenzen gebunden ist, lassen sich zwei Flüssigkeiten nicht immer in jedem beliebigen Verhältnisse (wie Alkohol und Wasser), mischen; sie können auch fast unlöslich in einander sein (wie Quecksilber und Wasser). Das wichtigste Lösungsmittel für die Chemie, wie in der Natur überhaupt, ist das Wasser.

Man hat für die praktischen Bedürfnisse der Chemie sehr wohl zwischen solchen einfachen **Lösungen** fester Substanzen in Flüssigkeiten (einem physikalischen Vorgang) und **Auflösungen** (die auf chemischen Processen beruhen) zu unterscheiden; während man im ersteren Falle die gelöste Substanz durch Entziehung des Lösungsmittels wiedergewinnen kann, ist das im letzteren nicht mehr möglich. Zucker oder Kochsalz werden von Wasser reichlich aufgenommen und verschwinden so für das Auge, krystallisiren jedoch beim Verdunsten der Lösung unverändert

wieder aus. Eisen oder Kupfer lösen sich nicht in Wasser, dagegen wird das Eisen leicht von verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff, das Kupfer von verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst; in diesen Auflösungen sind die Metalle aber keineswegs als solche gelöst, denn wenn man die Flüssigkeiten eindampft, scheiden sich die Metalle nicht wieder ab, sondern es krystallisiren Salze derselben, Eisenvitriol oder Kupfernitrat aus. Die Auflösungen, welche man mit den genannten Metallen und verdünnten Säuren erhalten hat, erweisen sich somit identisch mit denjenigen, die man beim Lösen von Eisenvitriol oder Kupfernitrat in reinem Wasser bekommt. Der Auflösungsprocess zerfällt thatsächlich demnach in zwei Phasen: 1. die Umwandlung des Metalls in ein Salz und 2. die Lösung des letzteren in Wasser. In ähnlicher Weise wie manche Metalle, werden auch diejenigen Silicate, welche nicht schon durch Salzsäure zersetzbar sind, vermittelt eines chemischen Processes, einer Aufschliessung auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Alkalicarbonat, andere Mineralien durch Schmelzen mit Alkalibisulfat in lösliche Form übergeführt.

Im Allgemeinen erfolgen Lösungen unter beträchtlicher Wärmeabsorption; es ist dieses namentlich der Fall für krystallisirte Salze, die sich ohne, oder mit nur unbedeutender Hydratbildung in Wasser lösen. Dabei wird für die Zerlegung der grösseren Molecularaggregate des festen Zustandes Arbeit geleistet, mithin Wärme verbraucht, und die Lösung kühlt sich mehr oder weniger stark ab. Beim raschen Auflösen von Ammoniumnitrat im gleichen Gewichte Wasser sinkt die Temperatur um 27° , durch Rhodanammonium um 34° . Ersetzt man das Wasser durch Schnee oder zerstoßenes Eis, so werden letztere durch das Salz, welches mit ihnen eine Lösung zu bilden bestrebt ist, verflüssigt und der hierbei stattfindende Wärmeverbrauch erzeugt eine sehr starke Abkühlung. So erhält man durch Mischen von Kochsalz mit zwei Theilen zerstoßenen Eises eine Temperatur von -20° , aus Schnee und 2 Theilen krystallisirten Chlorealciums -42° : „Kältemischungen“, von denen in der Praxis ein vielfacher Gebrauch gemacht wird. — Die beim Lösen verbrauchte Wärme wird beim Auskrystallisiren wieder in Freiheit gesetzt; wirft man z. B. in eine übersättigte Lösung von Glaubersalz einen Krystall, dann erstarrt das Ganze unter starker Erwärmung.

Manche Salze bilden dagegen bei der Lösung Hydrate, indem sie Wasser aufnehmen und bei der Abkühlung oder beim Verdunsten der Lösung sich in Verbindung mit Krystallwasser wieder abscheiden. Bringt man solche Salze mit Wasser zusammen, dann findet in Folge der Entstehung des Hydrats Wärmeentwicklung statt, die in der Regel die Wärmebindung bei der Lösung dieses Hydrats merklich übertrifft, so dass hier in Folge des Lösungsprocesses die Lösung sich erwärmt. Auf solche Weise erklärt es sich z. B., dass beim Lösen von krystallisirtem Chlorealcium, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, bedeutende Abkühlung, beim Lösen von geglühtem Chlorealcium CaCl_2 (in Folge von Hydratbildung) noch stärkere Erwärmung eintritt. Mitunter erkennt man die Hydratbildung auch an der Färbung; Kupfersulfat CuSO_4 bildet ein weisses Pulver, löst sich jedoch in Wasser mit blauer Färbung auf und krystallisirt aus

dieser Lösung in triklinen blauen Krystallen $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Wasserfreie Kobaltsalze sind blau, nehmen aber bei Aufnahme von Krystallwasser oder in Lösung meist rothe Färbung an.

Neben der Lösung und Hydratbildung zeigt das Wasser sehr zahlreichen Salzen gegenüber eine zerlegende Wirkung, die man seit langer Zeit als einen der Verseifung ähnlichen Process, als **hydrolytische Spaltung**, erkannt hat. Dahin gehörende Erscheinungen finden sich in allen Gruppen des periodischen Systems und schon früh beobachtete man diesen Vorgang da, wo eines der Spaltungsproducte sich ausscheidet. Man hat in dieser Richtung z. B. die Glieder der Wismuth- und Antimongruppe schon vor langer Zeit näher studirt. So wird dem leicht zersetzbaren Wismuthnitrat durch Wasser die Salpetersäure entzogen, indem Niederschläge wie $\text{Bi}(\text{OH})_3$ und $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ entstehen (S. 254). Behandelt man Antimontrichlorid mit Wasser, so erhält man, je nach Menge und Temperatur des letzteren, SbOCl oder $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SbOCl}$ oder Sb_4O_6 , während Salzsäure in Lösung geht (S. 249 f.). Auch das Verhalten des Arsenitrichlorids ist ein entsprechendes, denn dasselbe wird schliesslich durch viel Wasser in Salzsäure und schwer lösliches Arsenigsäureanhydrid zerlegt, welches letztere sich theilweise als krystallinisches Pulver am Boden absetzt: $4 \text{AsCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{As}_4\text{O}_6 + 12 \text{ClH}$ (S. 243). Durch die Einwirkung des Wassers gehen somit die Salze, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in freie Base neben freier Säure über, und es hängt lediglich von den Eigenschaften der beiden letzteren ab, in welcher Form der Vorgang zur Erscheinung kommt. Sind die Spaltungsstücke löslich, dann vollzieht sich die Einwirkung des Wassers ohne ihre Ausscheidung, wie das der Fall ist, wenn man die Chloride des nächsttieferen Gliedes der Gruppe, des Phosphors, PCl_3 oder PCl_5 , in Wasser einträgt: das Phosphorpentachlorid z. B. zerfällt dabei in gelöst bleibende Phosphorsäure und Salzsäure: $\text{PCl}_5 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5 \text{ClH}$.

Es mag nur kurz, um auch einen Blick nach der anderen Seite des periodischen Systems zu werfen, daran erinnert werden, dass Borchlorid mit Wasser leicht in Borsäure und Salzsäure zerfällt (S. 289). Aluminiumchlorid wird durch Wasser in Thonerdehydrat und Salzsäure zerlegt (S. 295). Hydrolytische Spaltungen hat man sehr oft bei höheren Temperaturen beobachtet, wenn diese das Entweichen eines der Spaltungsstücke begünstigen: versucht man z. B. krystallisirtes Magnesiumchlorid $\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ in der Wärme zu trocknen, dann zersetzt es sich theilweise: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HCl} + \text{MgO}$ (S. 311). Eine stark eingedampfte Lösung von Zinkchlorid enthält in Folge Entweichens von Salzsäure etwas Oxyd, resp. Oxychlorid (S. 316). Sogar bei den sehr beständigen Chloralkalien hat man hydrolytische Spaltung direct nachweisen können: Chlorlithium schmilzt bei Rothglühhitze, wobei es sich etwas verflüchtigt; bei Gegenwart von Feuchtigkeit entwickelt sich dabei Salzsäure unter gleichzeitiger Bildung von etwas Hydroxyd.

Wenn man einen festen, nicht flüchtigen Körper in einer Flüssigkeit löst, wird oft ihr Erstarrungspunkt erniedrigt und ihr Siede-

punkt erhöht (es vermindert sich ihre Spannkraft). Beide Erscheinungen treten nach ganz bestimmten Gesetzen ein, analog den für die Gase bekannten Grundgesetzen (vgl. S. 54 u. 86), und man hat daraus Nutzen gezogen für die Moleculargewichtsbestimmung in Lösung befindlicher Substanzen. Es beruht dieses darauf, dass solche Gewichtsmengen gelöster Stoffe, die sich im Verhältniss der Moleculargewichte befinden und die zu demselben Volum gelöst sind, bei gleicher Temperatur oft auch gleichen Druck ausüben.

Bringt man nämlich Lösungen in Thonzellen, deren poröse Wand (durch eine künstlich darin erzeugte Membran) so beschaffen ist, dass wohl das Lösungsmittel, nicht aber der gelöste feste Körper hindurchdiffundiren kann — verschliesst diese Zellen, so dass sie nur noch mit einem Manometer (welches den im Innern der Zelle vorhandenen Druck angibt) in Verbindung stehen und taucht eine solche Zelle nunmehr in das reine Lösungsmittel ein, dann verschwindet im Innern der Zelle der Druck des Lösungsmittels auf die Wände und es bleibt nur noch derjenige der gelösten Molecüle übrig; daher beobachtet man am Manometer eine Zunahme des Drucks im Innern der Zelle, welche im Einzelfalle bis zu einem bestimmten, oft sehr beträchtlichen Werthe steigt. Wie zuerst Pfeffer (1877) entdeckte, ist nun dieser Druck (der osmotische Druck) proportional dem Gehalte der Lösung; er nimmt ferner 2) proportional der Temperatur und 3) bei vielen gelösten Substanzen im Verhältniss der Moleculargewichte zu. Hieraus sieht man, dass die Gesetze für den osmotischen Druck völlig die nämlichen sind, wie für die Gase. Nach van't Hoff ist der osmotische Druck einer Zuckerlösung ebenso gross, wie der (leicht zu berechnende) Druck wäre, den der Zucker auf die Zellenwände ausüben würde, wenn er sich als Gas in demselben Raume befinden könnte, den die Lösung einnimmt.

Auf die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels hat Raoult (1882) eine wichtige Methode zur Bestimmung von Moleculargewichten gelöster Körper begründet. Schon Blagden hatte (1788) beobachtet, dass für die Erstarrungstemperatur von Salzlösungen und ihren Gehalt an gelöster Substanz Proportionalität besteht und diese Beobachtung wurde 1861 von Rüdorff bestätigt. De Coppet stellte (1871) fest, dass für den Erstarrungspunkt bei ähnlichen Stoffen dieselbe Erniedrigung eintritt, wenn man sie im Verhältniss ihrer Moleculargewichte in Wasser löst. Löst man z. B. das Moleculargewicht einer Substanz in Grammen in Wasser zu einem Liter auf, dann sinkt der Gefrierpunkt dieser Lösung auf -1.8° (wo das Wasser gefriert). In allgemeiner Form lässt sich diese Thatsache folgendermaassen ausdrücken.

Erniedrigt sich der Erstarrungspunkt des Lösungsmittels um E , wenn in 1 Gramm desselben n Moleculargewichte der Substanz gelöst sind, so hat man $E = r \frac{n}{1}$, wobei r eine nur von der Art des Lösungsmittels abhängige Constante ist. Bestimmt man den Erstarrungspunkt einer Lösung, die p Gramm einer Substanz von unbekanntem Moleculargewicht in 1 Gramm des Lösungsmittels enthält, so hat man $n = \frac{p}{M}$, wo M das unbekannte und gesuchte Moleculargewicht der Substanz ist.

Setzt man diesen Werth für n in die erste Gleichung ein, so wird $E = \frac{r p}{M l}$,

woraus man das Moleculargewicht erhält: $M = \frac{r p}{E l}$. Die Constante r wird von vorneherein durch Auflösen eines Stoffs von bekanntem Moleculargewicht in dem Lösungsmittel, und Bestimmung der Erniedrigung des Gefrierpunktes gefunden: $r = \frac{E l}{n}$.

Auch die Verminderung des Dampfdrucks einer Lösung wird oft stärker, d. h. ihr Siedepunkt steigt, proportional der in Lösung gebrachten Substanzmenge. Löst man in gleichen Mengen eines Lösungsmittels Gewichtsmengen verschiedener Substanzen im Verhältniss von deren Moleculargewicht auf, so bekommt man Lösungen von gleichem Dampfdruck. Kennt man das Gewicht des Lösungsmittels, sowie dasjenige der gelösten Substanz, ferner den Siedepunkt vor und nach der Auflösung, so lässt sich mit Hilfe einer nur von der Art des Lösungsmittels abhängigen Constanten das Moleculargewicht des gelösten Körpers berechnen (Beckmann).

Die nähere Besprechung dieser sehr interessanten Methoden findet man in der „Organischen Chemie, II. Aufl. (1897), S. 34 ff.“

Von diesen einfachen Beziehungen, welche zahlreichen gelösten Stoffen zukommen, zeigen nun die verdünnten Lösungen mancher Salze, Säuren und Basen scheinbare Abweichungen, indem ihr „osmotischer Druck“ viel grösser ist, als man es nach ihrer normalen Moleculargrösse erwarten sollte; für Chlorkalium erreicht z. B. der osmotische Druck nahezu das Doppelte des normalen Betrags.

Der Gefrierpunkt einer Lösung, die man durch Auflösen eines Grammoleculargewichts dieser Substanz zu 1 Liter hergestellt hat, liegt daher nicht bei -1.8° , sondern bei -3.6° . Berechnet man für die Mehrzahl der in Wasser gelösten Säuren, Basen und Salze aus den Gefrierpunkts- oder Dampfdruckerniedrigungen die Moleculargewichte, so gelangt man zu bedeutend kleineren Zahlen, wie sich dieselben aus Dampfdruckbestimmungen oder aus dem chemischen Verhalten ergeben.

Es lag nahe, diese Ausnahmen von der Regel in gleiche Linie mit den anormalen Dampfdrücken, welche in ähnlicher Weise zu kleine Moleculargewichte ergeben, zu stellen und wie diese letzteren, aus einem mehr oder weniger weitgehenden Zerfall der in Wasser gelösten Moleküle zu erklären. In allen den Fällen, wo eine hydrolytische Spaltung eintritt, ein Salz also durch einen grossen Wasserüberschuss zu freier Base neben freier Säure verseift wird, findet man, sobald die Spaltung eine vollständige ist, natürlich die halbe Moleculargrösse.

Zur Erklärung des Zerfalls der in wässriger Lösung mit zu grossem osmotischen Druck auftretenden Elektrolyte nimmt Arrhenius seit 1887 an, dass dieselben in genügend verdünnter Lösung durch „elektrolytische Dissociation“ bereits vollständig in ihre „Ionen“ zerfallen seien. Solche Ionen erniedrigen den Gefrierpunkt und die Dampfspannung, wie jedes andere Molekül. Diese Hypothese lässt die spaltende oder trennende Rolle, welche das Wasser bei der Lösung spielt, ausser Betracht; zur Erklärung einzelner physikalischer Punkte wurde sie zwar nicht ohne Erfolg benutzt, von den seit einem Jahrhundert herrschenden, auf dem Experiment be-

ruhenden Ansichten der Chemie weicht sie dagegen stark ab und konnte daher von ihren Vertretern nicht in befriedigenden Einklang mit denselben gebracht werden. Auch die Bemühungen, die Jonehypothese zur Entdeckung neuer Thatsachen auf dem Gebiet der Experimentalchemie zu verwerthen, waren bisher fruchtlos.

Die Lösung einer Flüssigkeit in einer anderen, namentlich in Wasser, kommt zwar in der anorganischen Chemie nur verhältnissmässig selten in Betracht, doch gehören gerade dahin einige der praktisch wichtigsten und daher bereits ausführlicher besprochenen Fälle: Salpetersäure (S. 72), Schwefelsäure (S. 184), Ueberchlorsäure (S. 148); u. s. f. Stets spielt hier die an den betreffenden Stellen hervorgehobene Hydratbildung eine Hauptrolle beim Lösungsprocess. Dieselbe Sachlage findet man auch beim Hydrazin, das sogar erst neusterdings aus seinem Hydrat isolirt werden konnte (S. 67). In einer Reihe anderer Fälle wirkt das Wasser auf anorganische Flüssigkeiten nur so lösend, dass eine hydrolytische Spaltung der eigentlichen Lösung vorhergeht. Derart lösen sich Substanzen wie Chlorschwefel, Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid nur unter Zersetzung in Wasser auf; ebenso solche flüssige oder tiefschmelzende Körper, die man in der Regel als einfache oder gemischte Säureanhydride bezeichnet, wie Chlormonoxyd, Chlorperoxyd, Stickstofftetroxyd, Phosphortrioxyd u. s. f., in welchen Fällen die hydrolytische Spaltung sogar gewöhnlich einfach als Hydratbildung aufgefasst wird — wie denn überhaupt eine Scheidewand zwischen jenen beiden wichtigen Wirkungsweisen des Wassers auf anorganische Verbindungen sich nicht aufrecht erhalten lässt.

Die Absorption von Gasen durch Wasser oder wässrige Lösungen ist ein überaus häufig stattfindender Vorgang. Sehr oft erfolgt dabei ein chemischer Process, der die Natur des Gases vollständig verändert, z. B. bei der Absorption von Kohlendioxyd oder von Chlorgas (S. 18 u. 144) durch Kalkhydrat oder Kalilauge. Handelt es sich jedoch nur um eine einfache Lösung des Gases in der Flüssigkeit, dann hängt die Löslichkeit des Gases zunächst von dessen Natur ab (am geringsten ist sie bei den schwer condensirbaren Gasen Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd, Methan). Mit sinkender Temperatur nimmt ferner die Löslichkeit stets zu; sodann hängt dieselbe ganz wesentlich von dem Drucke ab, mit welchem das Gas in die Flüssigkeit hineingepresst wird (hineindiffundirt) und nimmt proportional diesem Drucke zu (Gesetz von Henry-Dalton, vgl. S. 101). Man kann also durch Erhöhung der Temperatur (Auskochen) eine Flüssigkeit von den darin gelösten Gasen befreien; ebenso durch Erniedrigung des Drucks, oder durch anhaltendes Hindurchleiten eines anderen, gegen das betreffende Lösungsmittel gleichfalls indifferenten Gases. Für diejenigen Gaslösungen, die ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur überdestilliren, schliesst man auf das Vorhandensein bestimmter Hydrate (deren Zusammensetzung, wie diejenige aller Hydrate, ebenfalls bis zu einem gewissen Grade von Druck und Temperatur abhängig ist); vgl. Salzsäure, S. 142; Bromwasserstoff, S. 155.

Ueber die Bedeutung, welche das Wasser für das Zustandekommen chemischer Reactionen, theils als einfaches Lösungsmittel, theils in Folge

von Hydratbildungen gewinnen kann, vergleiche man auch das bereits S. 161 (Jodwasserstoffdarstellung) und S. 177 (Oxydation von gelöstem Schwefeldioxyd) Gesagte.

Elektrolyse der Salze.

Die mächtigen Elektrizitätsquellen, über die man schon seit einer Reihe von Jahren verfügt, haben dazu geführt, nach chemischen Verwendungen dieses werthvollen Hilfsmittels zu suchen. Als epochemachend für die Chemie sind nun in neuester Zeit gemachte Entdeckungen zu betrachten, bei denen die Elektrizität zwar nicht als solche zu directer Wirkung kommt, wohl aber dazu dient, eine Temperatur von bis dahin unerreichter Höhe zu liefern, vermittelt deren sich Reactionen verwirklichen liessen, die man vorher für unmöglich gehalten hat.

In dieser Richtung hervorzuheben ist die Fabrication des Carborundums und des Calciumcarbids im „elektrischen“ Ofen (S. 270). Daneben hat aber auch die Gewinnung von Metallen, wie Aluminium und Magnesium, durch den Gebrauch der Dynamomaschinen einen Aufschwung genommen, der für einzelne derselben, wie Silber und Kupfer, sich ganz besonders auf die Raffinirung erstreckt. Was die Elektrolyse von Salzen zur Herstellung von Soda, Chlorkalk und anderen Producten der Grossindustrie anbetrifft, so handelt es sich hier um höchst interessante Concurrenzverfahren, die von wachsendem Erfolg begleitet sind, deren definitive Stellung gegenüber den älteren Processen indessen nicht nur von chemischen Umständen abhängt und daher augenblicklich noch ungewiss ist.

Bereitet man den S. 27 f. näher beschriebenen Versuch der Wasserelektrolyse in der Weise vor, dass man den Apparat, anstatt mit angesäuertem, mit reinem, destillirtem Wasser füllt, dann findet keine Zersetzung dieses letzteren statt: es entwickelt sich kein Gas an den Elektroden und der Strom geht zwischen ihnen nicht über. Das Wasser ist somit kein „Elektrolyt“ und hieraus hat man geschlossen, dass es die Schwefelsäure SO_4H_2 sei, die in wässriger Lösung durch den Strom zersetzt wird; an der Kathode (der negativen Polplatte) wird der Wasserstoff H_2 in Freiheit gesetzt, während $[\text{SO}_4]$ an der Anode (der positiven Polplatte) auftritt und sich dort mit dem Lösungswasser zu Schwefelsäure und Sauerstoff umsetzt: $[\text{SO}_4] + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{O}$.

Etwas anders verläuft der Process bei Elektrolyse von concentrirter oder 40 procentiger Schwefelsäure, indem dann an der Anode eine neue Säure, Ueberschwefelsäure $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$, auftritt (S. 188).

In derselben Weise, wie die Schwefelsäure, die man ja als ein Salz des Metalls Wasserstoff auffassen kann, werden auch die Sulfate durch den galvanischen Strom zerlegt. Elektrolysiert man beispielsweise Kupfersulfat, dann scheidet sich an der Kathode statt des Wasserstoffs metallisches Kupfer ab, während an der Anode freie Schwefelsäure und Sauerstoff auftreten; nimmt man als Anode eine Kupferplatte, so tritt kein freier Sauerstoff mehr auf, vielmehr oxydirt derselbe das Kupfer, das sich in der freigewordenen Schwefelsäure wieder auflöst. Da sich

in dieser Weise alles ausgeschiedene Kupfer wieder ersetzt, stellt sich der ganze Vorgang als ein Wandern des Kupfers von der Anode zur Kathode dar. Das Kupfer setzt sich auf der Kathode als kompakter Ueberzug ab, der einen genauen Abdruck der Kathode darstellt — galvanoplastischer Abdruck (S. 351).

Falls das Metall des elektrolysirten Salzes eine secundäre Einwirkung auf das Wasser ausübt, so wird es nicht in freiem Zustande an der Kathode abgeschieden. Elektrolysirt man beispielsweise Natriumsulfat in wässriger Lösung, dann wirkt das abgespaltene Natrium unter Entbindung von Wasserstoff auf das Wasser ein. In diesem Falle werden also, ganz wie bei der verdünnten Schwefelsäure, Sauerstoff und Wasserstoff entbunden, daneben aber tritt an der Anode Schwefelsäure, an der Kathode Natronlauge auf. — Wie die Sulfate, werden auch andere Salze zerlegt: Chlornatrium zerfällt in Chlor und Natrium (S. 345).

Schaltet man in einen Stromkreis verschiedene Elektrolyte hinter einander ein, so werden äquivalente Mengen der betreffenden Zersetzungsproducte durch den Strom ausgeschieden. (Elektrolytische Gesetze von Faraday.) Bei der Elektrolyse von z. B. Metallchloriden wird demgemäss in allen Apparaten die nämliche Chlormenge an den Anoden in Freiheit gesetzt, die Quantitäten der an den Kathoden abgesetzten Metalle stehen dagegen im Verhältniss von deren Aequivalentgewichten. Elektrolysirt man durch denselben Strom beispielsweise hinter einander eingeschaltete Lösungen von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, von wässriger Salzsäure, von Kupferchlorid, und von Kupfersulfat, dann erhält man im ersten Zersetzungsapparat 2 Gewichtstheile Wasserstoff und 16 Th. Sauerstoff, im zweiten 2 Th. Wasserstoff und 71 Th. Chlor, im dritten 63.2 Th. Kupfer und 71 Th. Chlor, im vierten 63.2 Th. Kupfer und 16 Th. Sauerstoff. Die ausgeschiedenen Mengen sind, wie man sieht, einander äquivalent im Sinne der Valenzlehre; daher werden auch aus Verbindungen, in denen ein- und dasselbe Metall verschiedenen Oxydationsstufen entsprechend mit verschiedener Valenz auftritt, wechselnde Gewichtsmengen dieses Metalls ausgeschieden, und zwar so, dass durch denselben Strom in der gleichen Zeit gleich viele Valenzen gelöst werden. Wenn man z. B. durch denselben Strom Kupferchlorid und Kupferchlortür neben einander elektrolysirt, so werden aus dem Chlorid $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2 = 63.2$ Th. Kupfer niedergeschlagen, aus dem Chlortür $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cl}_2$ dagegen gleichzeitig 126.4 Th. Kupfer in Freiheit gesetzt; während ebenso Quecksilberchlorid $\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2 = 199.8$ Th. Quecksilber liefert, erhält man aus dem Mercuronitrat $\text{Hg}_2^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ unter Lösung von gleichfalls 2 Valenzen die doppelte Gewichtsmenge, also 399.6 Th. Quecksilber.

Zur Erklärung chemischer Umsetzungen hatte bereits Williamson (Ann. Chem. Pharm. 77, 46; 1851) angenommen, „dass in einem Aggregat von Moleculen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich geht.“ Angenommen z. B., ein Gefäss mit Salzsäure würde durch grosse Zahl von Moleculen von der Zusammensetzung ClH ausgefüllt, so bleibt nach Williamson jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor, mit dem es zuerst verbunden war, sondern es findet ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen statt. Eine ähnliche Theorie der „Elektricitätsleitung in Elektrolyten“ entwickelte Clausius (Ann. der Physik u. Chem. 101, 338; 1857); doch

wendet er sich gegen die Auffassung Williamson's, indem er gegen denselben bemerkt, dass es „zur Erklärung der Elektricitätsleitung genügt, wenn bei den Zusammenstössen der Gesamtmoleküle hin und wieder und vielleicht verhältnissmässig selten ein Austausch der Theilmoleküle stattfindet (S. 353).“ Dieser Satz von Clausius ist selbstverständlich auch auf bereits hydrolytisch gespaltene Lösungen anwendbar. Demgegenüber ist die Theorie der „elektrolytischen Dissociation“ zu den weitgehendsten Folgerungen gelangt (S. 372), indem sie vollständigen Zerfall in Ionen behauptet.

Elektrolyse werden nicht nur gelöste, sondern auch geschmolzene Salze. Die Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz gelingt schon durch einen Strom von 2 Volt Spannung, während zur Zersetzung einer Lösung (deren Widerstand grösser ist) $3\frac{1}{2}$ Volt. erforderlich sind. Von grossem praktischen Interesse ist die Elektrolyse geschmolzener Salze für die Darstellung des Aluminiums, Magnesiums und Lithiums geworden, wie man das bei diesen Metallen des Näheren erörtert findet. Ueber Elektrolyse des Natronhydrats vgl. S. 334.

Gruppe VIII. Eisen- und Platinmetalle.

Eisengruppe.

Die drei magnetischen Metalle der Eisengruppe bilden einen Uebergang von Kupfer zum Mangan: Cu = 63.6; Co = 59.6; Ni = 58.9; Fe = 56; Mn = 54.9. Kobalt wird durch Luft und Wasser nicht verändert, auch das Nickel ist an der Luft noch recht beständig, das Eisen „rostet“ dagegen bald: sehr rasch oxydirt sich an feuchter Luft das Mangan und zersetzt auch das Wasser schon beim Kochen. Je mehr bei diesen Elementen, vom Kupfer zum Mangan, die Reactionsfähigkeit steigt, um so stärker tritt auch ihr Bestreben zur Aeusserung höherer Werthigkeit hervor, während andererseits die physikalischen Eigenschaften der Metalle als solcher etwas schwächer werden; das Nickel tritt in seinen Salzen nur als zweiwerthiges Element auf; das Eisen dagegen hat das Bestreben, in den Salzen dreiverthig zu sein; in der freilich unbeständigen Eisensäure erscheint es sechswerthig; das Mangan in der Uebermangansäure sogar siebenwerthig. Bei alledem ist für Kobalt, Nickel und Eisen, metallische Elemente mit annähernd gleichem Atomgewicht und Atomvolum, die Aehnlichkeit eine sehr grosse, besonders in den entsprechend zusammengesetzten Oxydulverbindungen; ihre hohe Schmelzbarkeit und Schwerflüchtigkeit hängt mit dem kleinen Atomvolum (d. h. mit der relativ starken gegenseitigen Anziehung der Atome) zusammen; ausserdem treten Eisen, Nickel und Kobalt vor allen übrigen Elementen durch ihre magnetischen Eigenschaften hervor.

	Atomgewicht	Specif. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum.
Eisen	56.02	7.84	oberhalb 1800°	7.1
Nickel	58.9	8.9	ca. 1500°	6.6
Kobalt	59.6	8.5	ca. 1400°	7.0

In der ersten grossen Periode des natürlichen Systems nehmen die drei Elemente der achten Gruppe eine Mittelstellung (vgl. S. 121) ein, für die man in den kleinen Perioden des Lithiums und Natriums kein Analogon hat, während man einer den Metallen der Eisengruppe ähnlichen Triade, Ru—Rh—Pd, sowohl in der grossen Periode des Kaliums, wie auch in derjenigen des Caesiums: hier den Elementen Os—Ir—Pt, begegnet (s. u. Platinmetalle).

35. Eisen.

Fe = 56.02.

Von allen Metallen, die mittelst chemischer Operationen oder Hüttenprocesse aus den Erzen gewonnen werden, ist das Eisen (ferrum) das wohlfeilste und nützlichste. Obwohl es in gediegenem Zustande sich nur ganz ausnahmsweise findet, wurde es doch schon vor Jahrtausenden in mehrfacher Weise verwendet und war den alten Culturvölkern, von welchen man genauere Kunde hat, wohlbekannt. Der Name „Eisen“ entstammt wohl dem Sanskrit, in welchem „ayas“ (= aes) „Erz“ bedeutet.

In der Natur besitzt das Eisen die weiteste Verbreitung, namentlich in Form seiner Oxyde und Sulfide. Gediegenes Eisen findet man nur selten, in einzelnen Laven und Basalten in Körnerform, oder da, wo Eisenerze durch in Brand gerathene Steinkohlenlager zu „natürlichem Stahl“ reducirt worden sind. Das bekannteste Vorkommen des metallischen Eisens ist jedoch dasjenige als Meteoreisen; ausser den Meteorsteinen (Silicaten) fallen die Eisenmeteoriten, welche gewöhnlich nickelhaltig sind, aus dem Weltraum auf die Erdoberfläche, wo man sie in Blöcken bis zum Gewicht von 20 000 kg gefunden hat.

Ausgangsmaterialien für die Eisengewinnung sind namentlich das natürliche Eisenoxyd, Fe_2O_3 , als Eisenglanz oder Rotheisenstein (mit 70 Proc. Fe) auftretend, das Magneteisenerz, Fe_3O_4 , mit 72.4 Proc. Fe, der Brauneisenstein, gewöhnlich ein Hydrat $2\text{FeO}_3\text{H}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit 60 Proc. Fe, der Spatheisenstein FeCO_3 , mit 48 Proc. Fe, der Schwefelkies oder Pyrit, FeS_2 , welcher sich aber wegen seines Schwefelgehalts zur Eisengewinnung weniger eignet und dazu erst dient, nachdem man ihn zur Schwefelsäurefabrication geröstet hat. Aus diesen Erzen wird das Metall dadurch leicht isolirt, dass man ihnen den Sauerstoff durch Glühen mit Kohle entzieht; dabei nimmt das Eisen jedoch stets kleinere oder grössere Mengen von Kohlenstoff auf, welcher die Eigenschaften des Eisens in auffallendster und für die praktische Verwendung bedeutsamster Weise zu modificiren vermag.

Ganz reines Eisen erhält man durch Reduction des Eisenoxyds, des oxalsauren Eisenoxyduls ($\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$, durch Fällen einer Lösung von Eisenvitriol mit Oxalsäure als citronengelbes Krystallpulver dargestellt) oder des Eisenchlorürs in einem Wasserstoffstrome. Wurde

hierbei möglichst wenig erhitzt, so erhält man ein (noch wasserstoffhaltiges?) bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter starkem Erglühen zu Fe_3O_4 verbrennendes dunkles Pulver (pyrophorisches Eisen); wurde die Reduction jedoch bei höherer Temperatur ausgeführt, so hat das grauweiße Pulver (mikroskopische Octaeder oder Würfel) die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit nicht. Reines geschmolzenes Eisen erhält man z. B. durch Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen unter einer Glasschicht mit Eisenoxyd, dessen Sauerstoff die letzten Spuren Kohlenstoff, Silicium und Phosphor aus dem Schmiedeeisen entfernt.

Reines Eisen ist fast silberweiss, glänzend und sehr politurfähig. Specif. Gew. 7.84. Es ist hart und gehört zu den zähesten Metallen, leitet jedoch Wärme und Elektrizität bedeutend weniger als Kupfer oder Silber. Das reine Metall schmilzt weit schwieriger als solches, das Kohlenstoff enthält, indem es sich in einem Knallgasgebläse erst oberhalb 1800° verflüssigt; wie das Wasser zeigt es beim Schmelzen eine Volumverminderung. Mit Hilfe der stärksten Wärmequelle, des elektrischen Stroms; lässt sich das Eisen im Vacuum verflüchtigen und gibt dann ein Spectrum (s. S. 327) wie andere Dämpfe. In der Sonnenphotosphäre wurde es gleichfalls durch zahlreiche Fraunhofer'sche Linien nachgewiesen.

Eine besonders hervortretende physikalische Eigenschaft des Eisens ist sein Magnetismus; während indessen einzelne Eisenverbindungen, wie das Oxyd Fe_3O_4 , dauernd magnetisch sind, wird das reine Eisen nur vorübergehend magnetisch, wenn man ihm einen Magneten oder einen elektrischen Strom nähert. Ein Kohlenstoffgehalt, wie der Stahl ihn besitzt, befähigt jedoch das Eisen, den Magnetismus anhaltend zu bewahren; dasselbe ist der Fall bei elektrolytisch gewonnenem, wasserstoffhaltigem Eisen und bei Eisenlegirungen. — Von praktischer Bedeutung ist die Thatsache, dass Eisen durch mechanische Einwirkungen, wie Hämmern oder Stossen, seine „Textur“ ändert und krystallinisch wird. — Bei Rothglut wird das Eisen weich, bei Weissglut lässt es sich schweissen, noch höher erhitzt, wird es wieder spröde.

Trockener Sauerstoff oder Luft wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf compactes Eisen ein; ebensowenig luftfreies Wasser. An feuchter kohlendioxidgehaltiger Luft oder in lufthaltigem Wasser überzieht sich das Eisen jedoch mit einer porösen und hygroskopischen Schicht von Oxydhydrat, es rostet; dieser Process geht durch Ferrobicarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ hindurch, beginnt anfangs langsam, setzt sich dann aber immer rascher fort. Auf solche Weise verschwinden alle eisernen Geräthschaften, wenn sie den Atmosphärien ausgesetzt bleiben. Das Rosten des Eisens wird durch Anwesenheit ätzender oder kohlensaurer Alkalien, oder durch einen Ueberzug von Zink („Galvanisirtes Eisen“) verhindert; ebenso durch geeigneten Anstrich. Beim Glühen an der Luft bedeckt sich das Eisen mit einer schwarzen Schicht von Oxyduloxyd Fe_3O_4 (Hammerschlag), zu welchem es bei Weissglut unter Funkensprühen verbrennt. Taucht man glühendes Eisen in Sauerstoff ein, so setzt sich die Verbrennung unter theilweisem Verdampfen des Metalls weiter fort. Eisen absorbiert in der Wärme sowie im flüssigen Zustande Gase, besonders H und CO. Auch mit Schwefel und den Halogenen verbindet sich das Eisen leicht. Mit

Kohlenstoff, Silicium und Phosphor findet Vereinigung bei höherer Temperatur statt.

In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich Eisen leicht unter Wasserstoffentwicklung auf; mit concentrirter Schwefelsäure entsteht beim Erhitzen schwefelsaures Eisenoxyd unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen zu salpetersaurem Eisenoxydul, indem ein Theil der Säure zu Ammoniak reducirt wird. Concentrirte Salpetersäure (ebenso Chlorsäure, Chromsäure) überzieht das Metall, wenn man es eintaucht und dann abwäscht, mit einer dünnen Oxydschicht, welche es gegen weitere Einwirkung von Salpetersäure „passiv“ macht; passives Eisen erhält man auch beim Hindurchziehen eines Eisendrahts durch eine Flamme, sowie durch galvanischen Contact, wenn sich Sauerstoff auf dem Eisen ausscheiden kann.

Metallurgie des Eisens.

In sämtlichen Eisensorten findet man als den einflussreichsten Begleiter dieses Metalls den Kohlenstoff, welcher bei der Reduction den Erzen mittelst Kohle zugeführt wird. Reines Eisen kann höchstens ca. 4·5 Proc. Kohlenstoff in chemisch gebundener Form aufnehmen; eine etwas grössere Menge bei Gegenwart von Mangan, während die gewöhnlich vorhandenen anderen Beimengungen von Silicium, Schwefel und Phosphor die Legirungsfähigkeit des Eisens mit Kohlenstoff verringern. Kohlenstoffreichere Eisensorten, namentlich das graue Roheisen, scheiden beim Erkalten den Kohlenstoff theilweise als Graphit ab, während ein anderer Theil mit dem Eisen legirt bleibt und beim Auflösen desselben in verdünnten Säuren in Kohlenwasserstoffe übergeht. Diese Graphitabsonderung wird durch sehr hohe Temperatur oder durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Eisens und einen Siliciumgehalt begünstigt, unterbricht natürlich den Zusammenhang der Masse und macht das Eisen spröder, als ein solches, das nur gebundenen Kohlenstoff besitzt. Mit einem Gehalt von ca. 1 Proc. Kohlenstoff hat das Eisen die grösste Festigkeit. Die Zähigkeit (Dehnbarkeit) steigt dagegen mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt und ist am grössten für reines Eisen. Je grösser der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff ist, um so tiefer schmilzt das Eisen, so dass der Schmelzpunkt des Roheisens am niedrigsten, derjenige des reinen Eisens am höchsten liegt. Silicium modificirt die Eigenschaften des Eisens in ähnlichem, nur weit schwächerem Grade, wie Kohlenstoff. Die Verunreinigung mit Schwefel macht das Eisen in der Rothglut, diejenige mit Phosphor in der Kälte leicht brüchig. Durch die Anwesenheit einer gewissen Menge Mangan steigt die Festigkeit, aber auch zugleich der Schmelzpunkt des Eisens.

Eine altherkömmliche, hauptsächlich auf den verschiedenen Kohlenstoffgehalt begründete, freilich in neuerer Zeit mitunter etwas veränderte Eintheilung der technisch wichtigen Eisensorten ist diejenige in Roheisen oder Gusseisen, in Stahl und in Schmiedeeisen.

I. Das Roh- oder Gusseisen, mit 2·3—5·1 Proc. Kohlenstoff (bei den Eisenmanganen bis 7 Proc.), mit etwas Silicium, Phosphor etc., ist verhältnissmässig leicht schmelzbar, aber da es vor der Schmelzung

kaum erweicht, nichtschmiedbar. Man unterscheidet: 1. „Graues Roheisen“, plötzlich schmelzend und dünnflüssig, welches den Kohlenstoff beim Erkalten in Folge eines Siliciumgehalts grösstentheils graphitartig ausscheidet; wird in der Giesserei zu Gusswaaren verarbeitet. 2. „Weisses Roheisen“ ohne besonders wahrnehmbare Ausscheidung des in ihm vielmehr chemisch gebundenen Kohlenstoffs; härter und spröder wie das vorige, und geschmolzen dickflüssig, wird es fast ganz auf Schmiedeeisen verarbeitet; mit einem Gehalt von 5–20 Proc. Mangan und grosskrystallinischem Bruche bildet es das „Spiegeleisen“, welches vorzüglichen Stahl liefert. Das weisse Roheisen lässt bei der minder hohen Temperatur, bei welcher es entsteht, seine sämtlichen Beimengungen im allgemeinen leichter durch Verschlackung entfernen, als das graue. Graues und weisses Roheisen schmelzen bereits bei 1050–1300°, das erstere etwas höher als das letztere. 3. „Halbirtes Roheisen“: mit theilweise gebundenem, theilweise ausgeschiedenem Kohlenstoff. In Bezug auf seine Eigenschaften und die Verwendbarkeit zum Giessen nimmt es die Mitte zwischen den beiden vorigen ein, und dient vorzugsweise in der Maschinengiesserei.

II. Schmiedbares Eisen, mit weniger als 2·3 Proc. Kohlenstoff oder anderen Beimengungen. Schwierigerschmelzbar als Roheisen, beim Erhitzen nur ganz allmählich bis zum Schmelzen erweichend, daher allen Arten der Bearbeitung zugänglich: schmiedbar und schweisssbar, um so mehr, als die Beimengungen abnehmen. Nach dem grösseren oder geringeren Kohlenstoffgehalt unterscheidet man den durch rasche Abkühlung (Ablöschen) härtbaren Stahl und das nicht härtbare Schmiedeeisen. Ist das schmiedbare Eisen durch Schmelzungsprocesse gewonnen worden, so spricht man von „Flussstahl“ und „Fluss-eisen“; hat man es dagegen aus teigartigen weichen Massen durch Schweissen oder auf ähnliche Weise, nur nicht durch Schmelzung hergestellt, dann sagt man „Schweisstahl“ und „Schweisseisen“. Am besten schweissen kann man das reine Eisen. Hiernach hat man also:

A. Stahl, in Folge eines Kohlenstoffgehalts von mehr als 0·4 bis 0·5 Proc., der als das für sich ungemein harte Eisencarbid Fe_3C auftritt oder als „Härtungskohle“ nach anderen Verhältnissen mit dem Eisen legirt ist, härtbar; ausserdem schmiedbar und schweisssbar. Der Stahl schmilzt bei 1300–1800°.

1. Flussstahl, in flüssigem Zustande erhalten (Bessemerstahl, Martinstahl etc.).

2. Schweisstahl, in nicht flüssigem Zustande erhalten (Herdfrischstahl, Puddelstahl etc.).

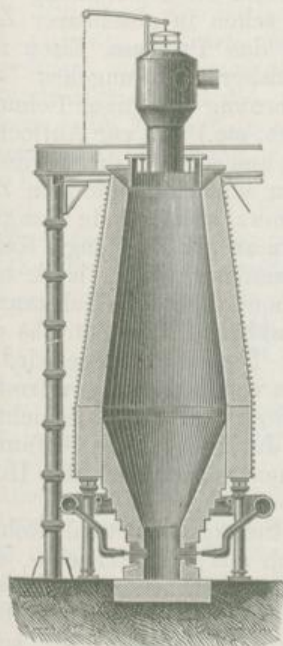
B. Schmiedeeisen, nicht härtbar, aber schmiedbar und schweisssbar; der Kohlenstoffgehalt übersteigt nicht 0·4–0·5 Proc. Es ist weich und weniger fest, aber zäher und dehnbarer wie Stahl. Schmilzt erst bei 1800–2200°.

1. Flusseisen, im flüssigen Zustande erhalten (Bessemereisen, Martineisen etc.).

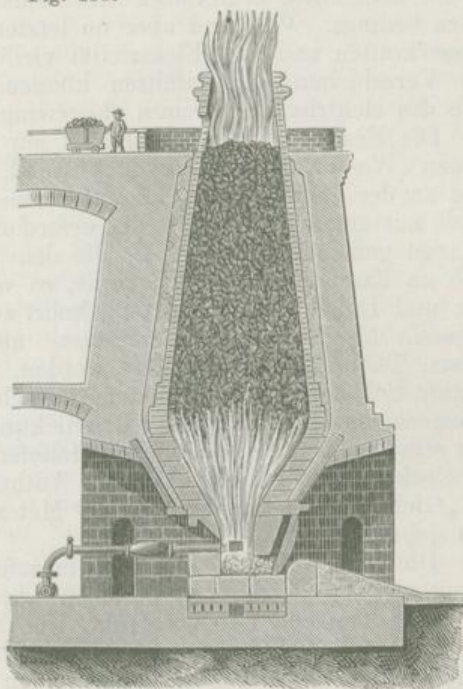
2. Schweisseisen, im nicht flüssigen Zustande erhalten (Herdfrischeisen, Puddeleisen etc.).

Die Darstellung des kohlenstoffarmen, schmiedbaren Eisens direct aus den Erzen wird jetzt nur noch in abgelegenen Gegenden ausgeführt. Zu dem Zweck glüht man das Erz, z. B. Rotheisenstein, in niedrigen Schachtöfen unter Anwendung des natürlichen Luftzugs mit dem gleichen Gewichte Holzkohle, wobei man einen noch von Schlacken durchsetzten Eisenklumpen (das „Stück“, die „Luppe“, etwa 40 Proc. vom Gewicht des Erzes) erhält, den man mit Hämmern ausschmiedet. Ein solches

Fig. 135.



Neuerer Hochofen.



Älterer Hochofen.

schmiedbares Eisen lässt sich jedoch aus dem Erz nur dann gewinnen, wenn man auf dessen vollständige Reduction von vorneherein verzichtet und einen Theil desselben in die Schlacken gehen lässt. Wendet man dagegen die zur völligen Reduction erforderliche hohe Temperatur an, so nimmt das Eisen eine beträchtliche Menge von Kohlenstoff auf, und man erhält das Roh- oder Gusseisen.

Das Roheisen ist seit dem Beginn des Jahrhunderts das Ausgangsmaterial für die sämtlichen übrigen Eisensorten geworden, nachdem man gelernt hatte, die Eisenerze in gemauerten Hochofen (Fig. 135) in continuirlichem Betrieb durch Schmelzen mit Coaks (an Stelle der minder zugänglichen Holzkohle) in ganz ungeheuren Quantitäten in eben dieses Roheisen umzuwandeln. Die jährliche Weltproduction desselben, durch den Bedarf der Dampfmaschinen und Eisenbahnen fortwährend wachsend, übersteigt seit etwa einem Jahrzehnt den Betrag

von 25 Millionen Tonnen (à 1000 *kg*), wobei je 8–9 Mill. auf Grossbritannien, sowie auf die Vereinigten Staaten, 5 auf das deutsche Reich, 2 auf Frankreich, annähernd je 1 auf Oesterreich-Ungarn, sowie auf Belgien und Russland entfallen. Die Productionsfähigkeit der verschiedenen Länder hängt zur Zeit vollständig von ihrem Reichthum an Eisenerzen und an Steinkohle ab, sodass z. B. das kohlenarme Italien ausser Stande ist, eine namhafte Menge von Eisen zu erzeugen. Auch die anderen Zweige der chemischen Grossindustrie, voran die Sodafabrication, werden heutzutage noch durch Anwesenheit oder Fehlen von Steinkohlelagern bedingt. Während aber im letzteren Falle die Ausnutzung von Wasserkraften und von Elektrizität vielleicht schon in absehbarer Zeit eine Verschiebung herbeiführen können, ist das Problem, Eisen mit Hilfe des elektrischen Stromes zu gewinnen, bisher noch ungelöst.

Die Eisenerze werden zunächst zur Entfernung flüchtiger Beimengungen (Wasser, Kohlendioxyd, Schwefel, Arsen, etc.) und zur Auflockerung an der Luft geröstet, hierauf zerkleinert und je nach ihrem Eisengehalt mit einander und mit den erforderlichen schlackenbildenden Zuschlägen gemengt (gattirt). Ist die dem Eisenerz anhängende Gangart reich an Kieselsäure und Thonerde, so wählt man als Zuschläge Kalkstein und Dolomit, während umgekehrt zu Erzen mit vielem Kalk und Magnesia als Zuschläge kieselsäure- und thonerdereiche Substanzen (Quarz, Thonschiefer) zugefügt werden, um während des Betriebs die richtige Schlacken-(Silicat-)bildung zu sichern. Dieses Gemenge wird in abgemessenen Quantitäten zur Beschickung des vorsichtig vorgewärmten oder schon im Betrieb befindlichen Hohofens mit abwechselnden Schichten von Coaks (seltener Holzkohle oder Anthracit) durch die obere Oeffnung, die „Gicht“, des bisweilen über 30 Meter hohen Schachtes in den Hohofen gebracht.

Die neueren Hohöfen sind aus feuerfesten Steinen bedeutend leichter gebaut wie die älteren und bestehen wesentlich aus dem Schachte, der sich nach oben und unten verengt. Um die oben entweichenden kohlenoxydhaltigen „Gichtgase“ zur Ausnutzung ihres Brennwerthes aufzufangen, hängt man über die Gicht einen eisernen Gasfang, der beim jedesmaligen Einbringen der Beschickung genügend herabgelassen werden kann, um der letzteren den Durchgang zu gestatten. Nach unten verengt sich der Schacht zu der sogenannten Rast, in welcher das fortwährend herabsinkende Roheisen und die Schlacken zusammenschmelzen, um sich auf dem untersten Herde des Ofens in getrennten Schichten anzusammeln. Das geschmolzene Roheisen befindet sich zu unterst, die Schlackenschicht, in welcher sich die Verunreinigungen ansammeln, schwimmt obenauf. Das Eisen wird nach Bedarf noch flüssig abgelassen und so von der Schlacke getrennt.

Die für den Hohofenprocess erforderliche Luft wird auf 4–800° vorgewärmt und durch Oeffnungen unten in den Ofen eingeblasen (Gebläsewind). Bei normalem Gang (sogenanntem Gaargang) des Hohofenprocesses bewirken die aufsteigenden heissen Gase in den oberen Theilen des Ofens eine Erwärmung und völlige Austrocknung der Beschickung; in den mittleren Schichten beginnt schon die Reduction mancher Eisenerze durch das aufsteigende Kohlenoxyd, ohne dass dieselbe jedoch hier

schon bis zum metallischen Eisen ginge. Häufig gibt das Kohlenoxyd nur Kohlenstoff ab ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$), welcher mit den Schmelzmassen langsam tiefer sinkt, wo dann unter Zusammensintern durch den Kohlenstoff eine vollständige Reduction der Erze zu Eisen erfolgt. Dieses letztere ist zunächst teigig und halbfest, nimmt aber fortwährend mehr Kohlenstoff auf (auch P, S, Mn) und geht dadurch in leichter schmelzendes Roheisen über, welches sich bei $1000-1200^\circ$ verflüssigt, aus den Schlacken noch durch die Kohle reducirtes Silicium in kleiner Menge erhält und sich schliesslich unten im Herde ansammelt, von der aufschwimmenden Schlacke vor Oxydation durch den Gebläsewind geschützt.

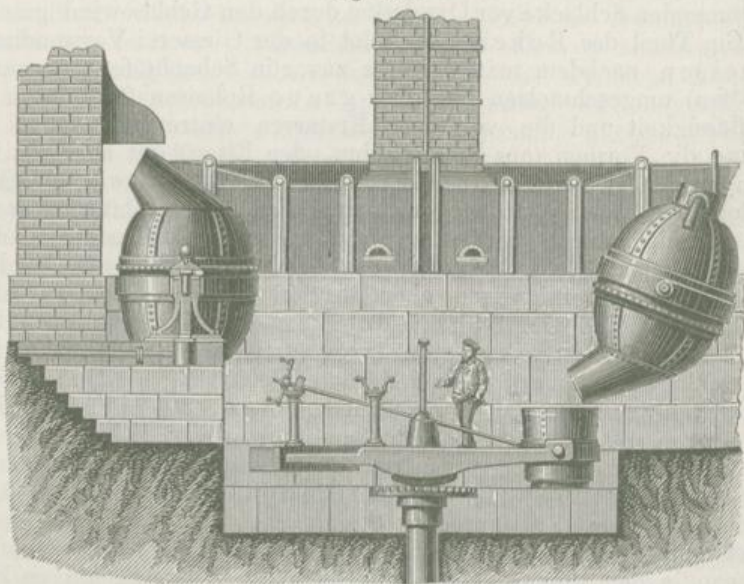
Ein Theil des Roheisens findet in der Giesserei Verwendung als Gusseisen, nachdem man dasselbe zuvor in Schachtöfen (sogenannten Cupolöfen) umgeschmolzen hat. Das graue Roheisen füllt durch seine Dünnpflüssigkeit und die vor dem Erstarren eintretende starke Ausdehnung die Formen (aus Sand, Lehm oder Eisen) gut aus. Zu Hartgüssen verwendet man das halbirt Roheisen. Die überwiegende Menge des Roheisens (etwa $\frac{4}{5}$) dagegen, namentlich das graphitarms weisse Roheisen wird durch Entfernung des meisten Kohlenstoffs und der anderen fremden Stoffe, besonders des Siliciums, vermittelt Oxydation, welche die Verunreinigungen eher angreift als das Eisen, in reineres und daher schmiedbares Schmiedeeisen oder Stahl übergeführt.

Man kann sich Schmiedeeisen verschaffen durch den Frischprocess, indem man auf offenen Herden leichtflüssiges weisses Roheisen mit Holzkohle schmilzt, bei Temperaturen, wo das grösstentheils entkohlte Eisen wegen seines höheren Schmelzpunktes wieder halbfest wird und sich in Klumpen absondert, die man zu grösseren Massen zusammenschweisst (Herdfrischen). Wo die Holzkohlen zu theuer sind, verwendet man zum Frischprocess Steinkohlen, die jedoch wegen ihres Schwefelgehalts nicht direct mit dem Eisen gemengt werden; vielmehr lässt man in den Flamm- oder Puddelöfen die sauerstoffhaltigen Feuer-gase zu dem auf einem besonderen Herde eingeschmolzenen Roheisen zuströmen: dabei wird das Eisen fortwährend umgerührt (= gepuddelt, von „to puddle“ umrühren); bisweilen benutzt man auch einen rotirenden Puddelofen, um dem Sauerstoff die Verbrennung der Verunreinigungen des Roheisens zu ermöglichen (Puddelprocess).

Der Stahl steht in Bezug auf seinen Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen dem Roh- und Schmiedeeisen. Vom Roheisen unterscheidet er sich durch seine Schmiedbarkeit, vom Schmiedeeisen durch seine etwas leichtere Schmelzbarkeit und von beiden durch seine Härthbarkeit. — Durch die beiden vorstehend genannten Frischprocesse kann man sich bei weniger weit gehender Entkohlung Stahl verschaffen (Herdfrischstahl oder Puddelstahl). Einen grossartigen Aufschwung nahm die Stahlindustrie jedoch erst durch das von Henry Bessemer in Sheffield 1856 erfundene Verfahren. Der Bessemerprocess besteht darin, dass man in vorher geschmolzenes Roheisen Gebläseluft einpresst; dabei wird ohne weitere Anwendung von Brennmaterial zunächst durch Verbrennen von Silicium, Mangan und Eisen, die eine Schlacke bilden, eine zur Durchführung des Entkohlungsprocesses hinreichend hohe Temperatur erzeugt; dann erfolgt die Oxydation des Kohlenstoffs bis zu dem gewünschten

Grade. Man führt die Operation in birnförmigen schmiedeeisernen Behältern, den Birnen oder Convertern, aus, in deren Boden sich zahlreiche Oeffnungen befinden, vermittelst welcher die Luft von unten durch das geschmolzene Roheisen hindurchgeblasen wird (Fig. 136). Am sichersten verläuft der Bessemerprocess, wenn man die Entkohlung nicht nur theilweise bis zur Stahlbildung, sondern zuerst vollständig bis zur Bildung von geschmolzenem Schmiedeeisen (Flusseisen) fortsetzt und nun

Fig. 136.



bei abgestelltem Winde zu letzterem soviel flüssiges, kohlenstoffreiches Spiegeleisen oder Ferromangan zufließen lässt, dass unter „Rückkohlung“ das Endresultat wiederum Stahl (Flussstahl) ist.

Füttert man die Birne (den Converter) mit gebranntem Kalk oder Dolomit, so kann man auch sonst werthloses phosphorreiches Roheisen auf Flussstahl oder Flusseisen verarbeiten (Thomas und Gilchrist, 1880), da der Phosphor bei Gegenwart dieser basischen Zuschläge als Calciumphosphat etc. unschädlich gemacht wird. Die hierbei entstehende phosphatreiche Schlacke findet, zu feinem Pulver zermahlen, als „Thomasphosphatmehl“ Verwendung in der Landwirthschaft.

Ein weiteres Verfahren zur Bereitung von schmiedbarem Eisen ist dasjenige von Martin, bei welchem die Entkohlung des Roheisens durch Eisenoxyd (Eisenabfälle) oder Eisenerze in Siemens'schen Regeneratoröfen ausgeführt wird; das auch hier bis zur Schmiedeeisenbildung entkohlte Eisen wird schliesslich mit einer für die Rückkohlung bis zum Stahl erforderlichen Menge von Roheisen versetzt.

Das ganz kohlenstoffarme Eisen (Flusseisen), welches alle diese Stahlbereitungsprocesse natürlich auch zu gewinnen gestatten, wird häufig

an Stelle des Puddeleisens benutzt, wenn keine Schweissung des Materials, wohl aber grosse Festigkeit desselben verlangt wird.

Durch den Bessemerprocess können in etwa 20 Minuten sehr grosse Mengen Roheisen in Flusseisen umgewandelt werden; er liefert neuerdings die aus Flusseisen gefertigten, dauerhafteren Eisenbahnschienen.

Die Härte des schmiedbaren Eisens wird durch die mit ihm legirten Elemente bedingt; die grösste Härte hat es bei einem Kohlenstoffgehalt von 1—2 Proc. Durch die Legirung mit Mangan oder mit Wolfram (bis zu 8 Proc.) zu „Wolframstahl“ oder Chrom (bis zu 1 Proc.) zu „Chromstahl“ wird diese Eigenschaft sehr gesteigert. Eisennickellegirungen mit 5—7 Proc. Nickel und 0.5 Proc. Kohlenstoff werden als „Nickelstahl“ bezeichnet. Wenn man auf Rothglut erhitzten Stahl mit Hilfe einer die Wärme gut leitenden Flüssigkeit rasch abkühlt, so wird er gehärtet; da es aber nicht leicht ist, jeden beliebigen Härtegrad für Stahl mit Sicherheit zu erreichen, so gibt man ihm zuerst eine grössere Härte als die gewünschte und erweicht dann wieder durch Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur, worauf man rasch abkühlt. Beim Erhitzen überzieht sich der Stahl für gewisse Wärmegrade mit Anlauffarben, von blassgelb bis schwarzblau, an denen man die erforderliche Temperatur genau erkennen kann. Durch diese Härbarkeit unterscheidet sich der Stahl vom Schmiedeeisen.

Auch das Aluminium dient seit kurzer Zeit zur Erzeugung eines blasenfreien Gussstahls, weil sich auf Aluminiumzusatz (ca. 0.1 Proc.) keine Kohlenoxydblasen bilden, sondern statt deren festes Al_2O_3 . Noch zweckmässiger ist der Zusatz einer Legirung von Aluminium mit Ferrosilicium (und Ferromangan), die den Sauerstoff unter Bildung einer leichtflüssigen Schlacke von manganhaltigem Aluminiumeisensilicat entfernt. Die Verwendung des kohlenstoffarmen Schmiedeeisens an Stelle des Gusseisens wird durch Aluminium ebenfalls erleichtert, indem dasselbe solches Eisen dünnflüssiger macht. Ebenso erhöht ein Zusatz von 1 bis 3 Proc. Aluminium zum Eisen dessen Festigkeit gegen Zug und Druck und erweitert die Elasticitätsgrenze. —

Sauerstoffverbindungen des Eisens.

Eisenoxydul, FeO , kommt natürlich nur in Verbindungen wie Oxyduloxyd vor und wird nicht leicht rein erhalten. Es bildet sich als schwarzes Pulver, wenn man Wasserstoff bei 300° über Eisensesquioxyd leitet und das anfänglich pyrophorische Product 12 Stunden in der Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt; oder wenn man oxalsaures Eisenoxydul in kochende Kalilauge einträgt.

Eisenoxydulhydrat, $Fe(OH)_2$, wird aus Oxydulsalzlösungen bei Luftabschluss durch Alkalilauge ausgefällt. Weisses flockiger Niederschlag, der sich an der Luft sofort oxydirt, indem er sich zuerst grün und dann braun färbt. In Wasser löst sich Eisenoxydulhydrat spurenweise zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit; auch in Ammoniumsalzen ist es merkbar löslich und wird daher durch Ammoniak nicht vollständig gefällt. Für analytische Zwecke (quantitative Bestimmung) führt man deshalb die Eisenoxydulverbindungen in Oxydverbindungen über.

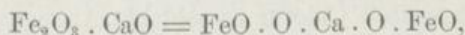
Eisenoxyd, Fe_2O_3 . Bildet als Eisenglanz oder Rotheisenstein eines der wichtigsten Eisenerze. Der Eisenglanz findet sich in prächtigen, glänzend schwarzen, rhomboëdrischen Krystallen, theils pyramidal, theils tafelartig ausgebildet, namentlich auf Elba und dem St. Gotthard. Der rothe bis stahlgraue, faserig krystallinische Rotheisenstein ist häufig mit Kieselerde, Thon oder Kalkverbindungen gemengt.

Eisenoxyd erhält man durch Glühen von Eisenoxydhydrat, oder von Eisenvitriol an der Luft als amorphes, dunkelrothbraunes Pulver (Colcothar, Caput mortuum, Polirroth), das beim Glühen in einem Chlorwasserstoffstrom in den krystallinischen Zustand übergeht und dann von Säuren nur noch langsam angegriffen wird.

Eisenoxydhydrat, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Fällt durch Ammoniak aus den Lösungen der Eisenoxydsalze als rothbrauner, voluminöser, in Wasser, Alkalien und Salmiak unlöslicher Niederschlag aus, dem, wie auch den verschiedenen anderen Hydraten, Ammoniak stark anhaftet. Beim Kochen mit Wasser wird das Eisenoxydhydrat dunkler und dichter, indem es sich in wasserärmere Hydrate oder Verbindungen von solchen umwandelt; bei stärkerem Erhitzen mit Wasser oder für sich geht es in Eisenoxyd über. Aus derartigen Hydraten bestehen mehrere der verbreiteteren Eisenerze, so der Gelbeisenstein (unrein: Thoneisenstein, Rasenerz) $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$, der Pyrrhosiderit $\text{FeO}(\text{OH})$, der Brauneisenstein $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, u. s. w. Verdünnte Eisenchloridlösung nimmt frisch gefälltes Eisenoxydhydrat unter Bildung eines basischen Chlorids auf; unterwirft man eine solche, etwa 5procentige Lösung der Dialyse, dann resultirt eine fast chlorfreie, dunkelrothe Lösung von colloidalem Eisenoxydhydrat, welche jedoch nach längerem Stehen zu einer Gallerte erstarrt. Ein anderes lösliches Hydrat, Metaeisenoxydhydrat, $\text{FeO}(\text{OH})$, entsteht als brauner Niederschlag, wenn man die Eisensalze einiger einbasischer Säuren anhaltend erhitzt und etwas Schwefelsäure zufügt.

Eisenoxyduloxyd, magnetisches Eisenoxyd, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Kommt in der Natur in grossen Lagern als Magnetisenerz vor, welches in schwarzen regulären Octaedern und Dodekaedern krystallisirt und wegen seiner Reinheit von Phosphor für Eisen- und Stahlbereitung geschätzt wird. Die merkwürdige Eigenschaft des natürlichen Magnetismus, welche dieses Erz oft besitzt, war schon im Alterthum bekannt. Es bildet sich bei der Verbrennung des Eisens in überschüssigem Sauerstoff, sowie beim Ueberleiten von Wasserdampf oder Kohlendioxyd über glühendes Eisen. Je nach den Darstellungsbedingungen hat das Product etwas verschiedene Eigenschaften; am widerstandsfähigsten ist das in sehr hoher Temperatur gewonnene. Bei Behandlung des Eisenoxyduloxys mit wenig verdünnter Salzsäure geht Eisenchlorür, FeCl_2 , in Lösung und Eisenoxyd, Fe_2O_3 , bleibt zurück; in mehr Salzsäure löst es sich allmählich zu Eisenchlorür FeCl_2 und Eisenchlorid, FeCl_3 . Aus einer solchen Lösung gleicher Aequivalente von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz fällt Alkalilauge einen sammet-schwarzen Niederschlag von Eisenoxyduloxydhydrat (mit ca. 7 Proc. Wassergehalt).

Sowohl das Eisenoxydul, FeO , wie das Eisenoxyd, Fe_2O_3 , haben basischen Charakter und bilden mit Säuren zwei Reihen von Salzen: Eisenoxydul- oder Ferrosalze und Eisenoxyd- oder Ferrisalze. Das Eisenoxydul ist eine starke Base, deren Salze beim Auflösen des Metalls in verdünnten Säuren entstehen und auch durch Reduction der Oxydsalze erhalten werden, in welch' letztere sie jedoch schon an der Luft unter Sauerstoffaufnahme leicht wieder übergehen; sie finden daher als Reductionsmittel eine sehr ausgedehnte Verwendung; in wasserfreiem Zustande sind die Ferrosalze gewöhnlich weiss, in wasserhaltigem grünblau. Das Eisenoxyd ist wie andere Sesquioxyde M_2O_3 eine schwache Base und gibt daher mit schwachen Säuren, wie CO_2 oder SO_2 , keine Salze mehr; wasserfrei sind die Ferrisalze fast farblos, wasserhaltig dagegen gelb oder braun. Andererseits übernimmt das Eisenoxyd, ähnlich der Thonerde Al_2O_3 , starken Basen gegenüber die Functionen einer schwachen Säure und bildet damit salzartige Verbindungen; als eine derartige muss man das Eisenoxyduloxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, betrachten; ebenso lassen sich analoge, meist magnetische und in Octaedern krystallisirende Verbindungen darstellen, die mitunter auch natürlich vorkommen, z. B. Eisenoxymagnesia $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ („Magnoferrit“); Eisenoxydzinkoxyd $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ („Franklinit“); Eisenoxydkalk:



der sich auf trockenem Wege in grossen Krystallen, wie auch durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit überschüssigem Kalkwasser als braunes Pulver gewinnen lässt; aus demselben Grunde haftet der Fällung, welche man in einer Eisenchloridlösung mit Alkalilauge erhält, Kali oder Natron an, das sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt.

Eisensäure, FeO_4H_2 . Wird dem Eisen noch mehr Sauerstoff zugeführt, als das Sesquioxyd enthält, dann nimmt das so entstehende höhere Oxyd ganz die Eigenschaften einer Säure an, die freilich wie die Mangansäure nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihren Salzen bekannt ist. Versucht man sie aus letzteren abzuscheiden, so zerfällt sie in Eisenoxyd und Sauerstoff.

Eisensaures Kali, Kaliumferrat, FeO_4K_2 , resultirt beim raschen Durchleiten eines Chlorstroms durch eine Suspension von Eisenoxydhydrat in concentrirter Kalilauge, wobei sich die Mischung nicht über 40° erwärmen darf; oder beim Zusammenschmelzen von Eisenfeile (ferrum limatum) mit dem doppelten Gewichte Salpeter. Kaliumferrat entsteht auch, wenn man den elektrischen Strom durch concentrirte Kalilauge leitet und eine Gusseisenplatte als positive Elektrode verwendet. Kleine rothschwarze Krystalle, deren concentrirte wässrige Lösung durch Kalilauge gefällt wird. Beim Erwärmen oder beim Aufbewahren gibt die wässrige Lösung Sauerstoff ab unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat.

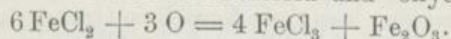
Baryumferrat, $\text{FeO}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, aus der Lösung des vorigen durch Chlorbaryum als dunkelrothes Pulver. Ziemlich beständig, wird es bei vorsichtigem Erwärmen unter Wasseraustritt grün.

Halogenverbindungen des Eisens.

Ferrofluorid, $\text{FeF}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Hellgrüne Krystalle, bei Verdunsten der Lösung von Fe in F_2H , in Wasser wenig löslich.

Ferrifluorid, $2\text{FeF}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Farblose Krystalle; wasserfrei weisse sublimirbare Würfel.

Ferrochlorid, Eisenchlorür, Fe_2Cl_4 oder FeCl_2 . Auf trockenem Wege am sichersten durch Ueberleiten von ClH über Eisenfeile bei Rothglut, sowie durch Erhitzen von sublimirtem Ferrichlorid in einem Wasserstoffstrome. Kleine, farblose sechsseitige Blättchen, die bei Rothglut schmelzen und sich etwas höher in einen Dampf verflüchtigen, dessen Dichte bei nicht zu hoher Temperatur der Formel Fe_2Cl_4 und bei $13\text{--}1500^\circ$ der Formel FeCl_2 entspricht; zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine wässrige Lösung erhält man durch Auflösen von Eisen in Salzsäure; concentrirt man bei Luftabschluss, so bekommt man durchsichtige, monocline Krystalle $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, die an der Luft zerfliessen und über Schwefelsäure verwittern; beim Umkrystallisiren aus heisser starker Salzsäure entstehen Nadeln $\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Eine Eisenchlorürlösung nimmt Stickoxyd unter Bildung einer grünbraunen Lösung von $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NO}$ auf, gibt es jedoch beim Erwärmen wieder ab; das wasserfreie Chlorür verschluckt Ammoniak unter Bildung von $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Mit Chlorkalium und Chlorammonium entstehen gut krystallisirende Doppelsalze. Eisenchlorür oxydirt sich an der Luft leicht zu einem Gemisch von Eisenchlorid und -oxyd:



Ferrichlorid, Eisenchlorid, Fe_2Cl_6 oder FeCl_3 . Wird wasserfrei durch Ueberleiten von Chlorgas über metallisches Eisen oder Ferrochlorid erhalten und sublimirt beim Erhitzen zu braunrothen hexagonalen Blättchen mit grünem Metallglanz. Siedep. 280° . Die Dampfdichte des Eisenchlorids in einer Chloratmosphäre entspricht zwischen 321° und 442° ziemlich constant der Formel Fe_2Cl_6 , gegen 1000° tritt Dissociation ein. In Wasser löst sich das zerfliessliche, auch in Alkohol und Aether lösliche Chlorid unter Bildung von Hydraten und unter Wärmeentwicklung auf. Die wässrige Lösung erhält man am besten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Eisenchlorür; oder auch durch Oxydation der letzteren mit Königswasser sowie beim Auflösen von Eisenoxyd, resp. -hydrat in Salzsäure. Aus der rothbraunen Lösung krystallisiren je nach deren Concentration Hydrate von verschiedenem Wassergehalt aus; beträgt das spec. Gew. bei $25^\circ = 1.67$, so erhält man eine gelbe, krystallinische Masse $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, die nicht so zerfliesslich ist, wie das wasserfreie Chlorid. Der schwachen Basicität des Eisensesquioxids entsprechend, erleidet das wasserhaltige Salz beim Erhitzen theilweise Zersetzung: es entweicht Wasser und Salzsäure, Fe_2Cl_6 sublimirt, und Eisenoxyd hinterbleibt. Die verdünnte wässrige Lösung spaltet sich leicht in Salzsäure und colloidales Eisenoxydhydrat.

Lösliche basische Eisenchloride entstehen beim Auflösen von frisch bereitetem Eisenoxydhydrat in Eisenchlorid, unlösliche durch Oxydation von Eisenchlorürlösung an der Luft oder mit Salpetersäure (ohne ClH).

Ferroferrichlorid, $\text{Fe}_3\text{Cl}_8 + 18\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen des magnetischen Eisenoxyds in starker Salzsäure und Eindunsten der gelben Lösung über Schwefelsäure; zerfliessliche Krystallwarzen.

Ferrobromid, Eisenbromür, FeBr_2 . Gelbgrüne, wasserlösliche Masse; krystallisiert mit $6\text{H}_2\text{O}$ in sechsseitigen zerfliesslichen Tafeln.

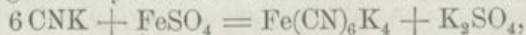
Ferribromid, FeBr_3 . Aus Fe und Br in Ueberschuss; zerfliesslich und nicht ganz unzersetzt sublimierbar, verliert Brom auch beim Kochen mit Wasser.

Ferrojodid, Eisenjodür, FeJ_2 . Beim Erhitzen seiner Elemente als blättrige, zerfliessliche Masse; die wässrige Lösung entsteht durch Digeriren von Eisenfeile, Jod und Wasser, und liefert hellgrüne Krystalle $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Man verwendet das ferrum jodatum zur Darstellung der Alkalijodide und zu medicinischen Zwecken. Ein Ferrijodid ist nicht genauer bekannt.

Cyanverbindungen des Eisens.

Eisencyanür, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, ist nicht in reinem Zustande bekannt, und ein „Eisencyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_3$ “ lässt sich auf nassem Wege nicht gewinnen, vielmehr werden Eisenoxydhydrat und Blausäure, als schwache Base und schwache Säure, jedes für sich abgeschieden. Zahlreich und wichtig sind dagegen die zum Theil sehr beständigen Doppelcyanide des Eisens, unter denen das Ferrocyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 (= \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN})$, als Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Doppelcyanide, wie der Cyanverbindungen überhaupt, in erster Linie steht. Bei der Oxydation geht dieses Salz in das Ferricyanalkalium, $\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6$ über, das Vorbild einer zweiten Reihe von Doppelcyaniden. Den beiden Salzen wird durch concentrirte Salzsäure das Alkali entzogen, und man erhält die zugehörigen Säuren, den Ferrocyanwasserstoff, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$, oder Ferricyanwasserstoff, $\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{H}_6$. Ferner lässt sich das Alkali der genannten Salze (oder der Wasserstoff der zwei Säuren) durch zahlreiche andere Metalle ersetzen.

Ferrocyanalkalium, gelbes Blutlaugensalz, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$. Entsteht bei Einwirkung von Cyankalium auf Ferrosalze oder $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

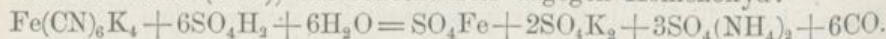


ferner aus Cyankalium und Eisen oder Eisensulfiden.

In grösseren Mengen stellt man es dar, indem man Pottasche schmilzt und in die hellrothglühende Masse scharf getrocknete, stickstoffhaltige thierische Abfälle mit Eisenfeile oder Eisenspähnen einträgt; in der Schmelze bilden sich hierbei Cyankalium, CNK, und Schwefeleisenkalium, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{SK}_2$, die sich beim Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser zu Ferrocyanalkalium umsetzen. Man dampft ein und reinigt durch Umkrystallisiren. Neuerdings wird das Ferrocyanalkalium auch aus der Gasreinigungsmasse, die wechselnde Mengen von Berlinerblau und Rhodanammonium enthält, aus dem erstgenannten Präparat (durch Ferrocyanalcium hindurch) gewonnen.

Das Ferrocyanalkalium bildet wasserhaltige, citronengelbe, monocline Tafeln, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, von quadratischem Habitus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa vier Theile Wasser lösen, bei 100° in

zwei Theilen. Es verliert sein Krystallwasser schon unterhalb 100°; geschmolzen zerfällt es unter Bildung von Cyankalium (s. d.), zu dessen Fabrication es daher benutzt wird. Mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Blausäure (s. d.), mit concentrirter dagegen Kohlenoxyd:



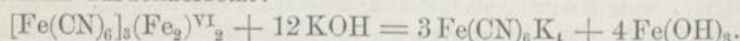
Ferrocyankalium wird als Reagenz im Laboratorium benutzt, z. B. auf Eisenoxydsalze (s. Berlinerblau) oder Kupfersalze (s. Ferrocyan kupfer). In der Technik verwendet man es als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Berlinerblau, Ferricyankalium und Cyankalium.

Ferrocyanwasserstoff, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$, fällt als weisses Krystallpulver aus, wenn man die gesättigte wässrige Lösung von Ferrocyankalium mit viel concentrirter Salzsäure versetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich, wird die Säure aus der alkoholischen Lösung durch Aether wieder abgeschieden. Die „Ferrocyanverbindungen“ sind nichts anderes, als Salze dieser Säure, auch „Ferrocyanide“ genannt.

Ferrocyanwasserstoffsäures Eisenoxyd, Ferriferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3(\text{Fe}_2)_2$. Dieses Salz, als Farbstoff Berlinerblau genannt, wird am reinsten durch Vermischen der Lösungen von Ferrocyanwasserstoff, weniger gut von nicht überschüssigem Ferrocyankalium mit Eisenoxydsalz gewonnen und bildet eine wasserhaltige, dunkelblaue, amorphe Fällung:



In Wasser, Alkohol und verdünnten anorganischen Säuren unlöslich; durch Verdunsten seiner Lösung in concentrirter Salzsäure lässt es sich umkrystallisiren. In Oxalsäure löst es sich mit blauer und in neutralem Ammoniumtartrat mit violetter Farbe auf (Tinten). Durch Alkalilauge wird das Berlinerblau wieder in Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium zurückzersetzt:



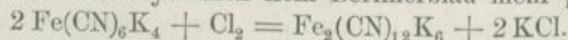
Lösliches Berlinerblau, Dikaliumferriferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2(\text{Fe}_3)^{\text{VI}}\text{K}_2$, bildet sich beim Eingiessen einer Eisenoxydlösung in überschüssiges Ferrocyankalium. Es fällt bei Gegenwart von Salzen aus, löst sich aber in reinem Wasser wieder auf; anscheinend wird diese Löslichkeit durch Anhaften von Alkalisalzen bedingt und verschwindet durch Behandlung mit Alkohol oder Trocknen bei 100°.

Ferroferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{Fe}^{\text{II}}_2$, weisser, amorpher Niederschlag, aus Ferrocyanwasserstoff und Eisenoxydulsalzen, wird an der Luft blau.

Kaliumferroferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{Fe}^{\text{II}}\text{K}_2$, entsteht bei Einwirkung von Ferrocyankalium auf Eisenoxydulsalze; beim Abdestilliren von Blausäure aus Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure.

Ferrocyan kupfer, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}_2$, rothbrauner, voluminöser Niederschlag aus Ferrocyankalium mit Kupfersalzen (empfindliche Reaction).

Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ oder $\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6$. Zur Darstellung leitet man Chlorgas in eine Lösung von Ferrocyankalium ein oder auch über das feste, nahezu entwässerte Salz, bis dasselbe mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr gibt:



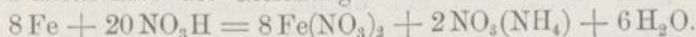
Wasserfrei krystallisirende, dunkelrothe, rhombische Prismen. Dieselben lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in drei Theilen Wasser, bei 100° in 1·3 Theilen; in Alkohol unlöslich.

Ferricyanwasserstoff, $\text{Fe}_3(\text{CN})_{12}\text{H}_6$, aus Ferricyankalium durch concentrirte Salzsäure; wasser- und alkohollösliche, zersetzliche Krystalle.

Ferroferriferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}_2)^{\text{VI}}$. Dem Berlinerblau ähnlicher Farbstoff, auch Turnbills-Blau genannt: aus Ferrocyanalkalium durch eine Mischung von Ferro- und Ferrisalzen, oder aus Ferricyankalium mit Eisenoxydulsalzen. Durch Kalilauge wird Turnbills-Blau in Ferrocyanalkalium und Eisenoxyduloxydhydrat zerlegt.

Salze des Eisens mit Oxyssäuren.

Ferronitrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. In kalter sehr verdünnter Salpetersäure löst sich Eisen nach der Gleichung:



Zersetzt man Ferrosulfat mit Baryumnitrat: $\text{FeSO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, so erhält man aus dem bei Winterkälte im Vacuum über Schwefelsäure verdunsteten Filtrat sehr unbeständige Krystalle, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

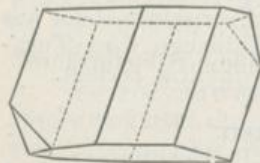
Ferrinitrat, $\text{Fe}_3(\text{NO}_3)_6$. Setzt sich aus der braunen Auflösung des Eisens in Salpetersäure, bei weiterem Zusatz der letzteren, je nach der Concentration in farblosen Würfeln mit 12 H_2O , oder in farblosen monoclinen Prismen mit 18 H_2O ab. Zerfliesslich; die braune Lösung scheidet beim Kochen basische, unlösliche Nitrate ab.

Ferrocarbonat, kohlensaures Eisenoxydul, FeCO_3 , findet sich natürlich als rhomboëdrischer Spatheisenstein, dem jedoch fast stets die isomorphen Carbonate des Manganoxyduls, Kalks und der Magnesia beigemengt sind; dasselbe ist ein für die Darstellung manganhaltiger, phosphorfreier Eisensorten werthvolles, leicht reducirtbares Eisenerz. Ist ihm Thon beigemengt, so tritt es ohne deutlich krystallinische Structur als „Sphaerosiderit“ auf. In kohlensäurehaltigem Wasser als Ferrobicarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ gelöst, findet es sich in den „Eisen-“ oder „Stahlwassern“. Aus Eisenoxydulsalzlösungen wird durch Alkalicarbonat ein weisser Niederschlag FeCO_3 gefällt, der sich an der Luft und in sauerstoffhaltigem Wasser unter Bildung von Eisenoxydhydrat rasch färbt.

Ferrosulfat, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, FeSO_4 . Dieses Salz, welches mehrfache technische Verwendung (Tinte, Färberei: Darstellung von Berlinerblau, Reduction von Indigo, ferner zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure, zur Ausfällung von Gold) hat, wird beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure erhalten und im Grossen dargestellt, indem man Eisenkies FeS_2 gelinde röstet, das gebildete FeS in angefeuchteten Haufen einige Zeit der Luft aussetzt und dann mit Wasser auslaugt. Nach hinlänglichem Eindampfen erhält man den leicht löslichen Eisenvitriol $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, in durchsichtigen, hellgrünblauen, monoclinen Prismen (Fig. 137); dieselben verwittern etwas in trockener Luft, in feuchter überziehen sie sich in Folge von Oxydation mit einer Schicht von basischem Ferrisulfat $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2$; aus demselben Grunde trübt sich die wässrige Lösung. Bei 100° verliert der Eisenvitriol 6 H_2O , das letzte Wassermolecul entweicht dagegen

erst bei 300° , indem ein weisses Pulver zurückbleibt; glüht man dieses an der Luft, so entsteht zuerst basisches Ferrisulfat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, und schliesslich Eisenoxyd, Colcothar (vgl. S. 386). 100 Theile Wasser lösen bei $15^\circ = 70$ Theile, bei $100^\circ = 330$ Theile des krystallisirten Eisenvitriols. In concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol löst er

Fig. 137.



sich nicht, und wird daher durch diese, wie auch einige andere Flüssigkeiten aus seiner Lösung mit sehr wechselndem Wassergehalt ($1 \text{ H}_2\text{O}$ bis zu $6 \text{ H}_2\text{O}$) gefällt. Berührt man eine übersättigte Lösung des Eisenvitriols mit einem Krystall von Zinksulfat, so erhält man alsbald rhombische, mit letzterem isomorphe Säulen von Ferrosulfat; berührt man dagegen die Eisenvitriollösung mit einem Kupfervitriolkrystall, dann bilden sich mit diesem isomorphe tricline Krystalle $\text{FeSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$.

Eisenvitriol absorbiert unter Braunwerden der Lösung Stickoxyd NO (worauf der Nachweis von NO_2H und NO_2 beruht) und gibt dasselbe beim Erwärmen wieder ab; die bei der Absorption gebildete Verbindung ist sehr unbeständig, scheidet sich jedoch auf Zusatz von Alkohol zu der abgekühlten Lösung in kleinen braunen Krystallen ab.

Mit anderen Sulfaten bildet der Eisenvitriol gut krystallisirende Doppelsalze: Ammoniumferrosulfat, $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{ H}_2\text{O}$, krystallisirt beim Erkalten der Lösung seiner Bestandtheile in wenig heissem Wasser in hellgrünblauen, monoclinalen Krystallen aus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa dem fünffachen Gewichte Wasser lösen. Das Salz ist weit luftbeständiger wie der Eisenvitriol und findet daher mannigfache Verwendung beim Titriren. Man erhält es hierzu am sichersten rein und frei von eingeschlossener Mutterlauge durch Ausfällen seiner wässrigen Lösung mit Alkohol, Abfiltriren und Trocknen an der Luft.

Ferrisulfat, schwefelsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Wird durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure oder durch Oxydation des Eisenvitriols mit Salpetersäure, unter Zusatz von Schwefelsäure ($2 \text{ FeSO}_4 + \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{O} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$), dargestellt. Das wasserhaltige Sulfat hat dunkelbraune Färbung; wasserfrei erscheint es weiss und ist unlöslich in Wasser, unlöslich in Schwefelsäure. Die basischen Ferrisulfate, z. B. $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 4 \text{ H}_2\text{O}$, entstehen u. a. beim Kochen einer Lösung von neutralem Ferrisulfat mit viel Wasser, und sind in Wasser nicht löslich. Mit den Alkalisulfaten bildet Ferrisulfat, wie schwefelsaure Thonerde, Alaune.

Eisenammoniakalaun, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{ H}_2\text{O}$, krystallisirt aus der Mischung der gelösten Componenten in blassvioletten Octaedern; ebenso der an der Luft verwitternde Eisenkalialaun.

Ferrophosphat, phosphorsaures Eisenoxydul, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$, findet sich in blaugefärbten Prismen als Vivianit, und fällt aus einer Eisenoxydullösung als weisser amorpher Niederschlag, der sich an der Luft rasch bläut, indem er in Ferroferriphosphat übergeht.

Ferriphosphat, phosphorsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, bildet sich auf Zusatz von phosphorsaurem Natron zu Eisenchlorid Fe_2Cl_6 als weissgelbe Fällung, die sich in der Kälte leicht in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure auflöst. Basische Phosphate finden sich in der Natur häufig als Beimengungen des Brauneisensteins.

Ferriarseniate treten mineralisch in mehreren Formen auf (Skorodit, Eisensinter, Würfelerz).

Eisensilicate kommen häufig, besonders in Form von Doppelsilicaten mineralisch vor; dabei übernimmt das Eisen entweder, indem es in der zweiwerthigen Ferroform auftritt, die Rolle der Erdalkalimetalle etc., oder es verhält sich, in der dreiwerthigen Ferriform, ganz wie Aluminium.

Schwefelverbindungen des Eisens.

Eisensulfür, Eisenmonosulfid, Einfach Schwefeleisen, FeS . Kommt mitunter als „Troilit“ in Meteoriten vor. Am leichtesten erhält man es durch Zusammenschmelzen und Glühen von 3 Theilen reiner Eisenfeile und 2 Theilen Schwefel in einem bedeckten Tiegel. Es bildet eine gelbbraune, metallglänzende, krystallinische Masse vom specif. Gew. 4.7. Durch Glühen für sich oder im Wasserstoffstrome wird es nicht zersetzt, beim Rösten an der Luft geht es zunächst in Ferrosulfat, hierauf in Eisenoxyd über. Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird schon in der Kälte aus dem Schwefeleisen Schwefelwasserstoffgas entwickelt, zu dessen Darstellung man es daher braucht (S. 171). — Ein grünschwarzes, wasserhaltiges, amorphes Eisenmonosulfid wird durch Schwefelalkalien aus Ferrosalzen ausgefällt; aus Ferrisalzen gemischt mit Schwefel, indem diese zuerst reducirt werden. Dasselbe Sulfid entsteht auch, wenn man Eisenfeile und Schwefel mit Wasser zu einem Brei anrührt.

Eisensesquisulfid, Fe_2S_3 . Bildet sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisensesquioxid unterhalb 100° , sowie auch durch schwaches Glühen des Monosulfids oder des Eisens mit Schwefel als gelbgrüne Masse. Vom Eisensesquisulfid leiten sich mehrere Salze eines, für sich nicht bekannten Sulphydrats $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{SH}_2$ ab, z. B. $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ Kupferkies. Der Magnetkies kann als eine Verbindung des Sesquisulfids mit dem Monosulfid, also Fe_3S_4 nach etwas schwankenden Verhältnissen, betrachtet werden.

Eisendisulfid, Zweifach Schwefeleisen, FeS_2 . Findet sich sehr verbreitet in messinggelben, stark glänzenden Krystallen (Würfeln oder Pentagondodekaedern) als Schwefelkies oder Pyrit. Derselbe dient als wesentlichstes Material zur Entwicklung des Schwefeldioxyds in den Röstöfen der Schwefelsäurefabriken (S. 175), sowie zur Darstellung des Eisenvitriols (S. 391). In rhombischen Krystallen findet sich das Eisendisulfid gleichfalls ziemlich verbreitet als Markasit. Künstlich erhält man es, wenn man Eisen mit viel Schwefel nicht bis zum Glühen erhitzt. Beim starken Glühen für sich geht es in Magnetkies, im Wasserstoffstrome dagegen in Eisenmonosulfid über.

Die Selenide und Telluride des Eisens sind nur wenig untersucht.

Man kennt Verbindungen des Eisens mit Stickstoff (Fe_3N , aus Ammoniak und Eisen bei Glühhitze), Phosphor (in den Verhältnissen Fe_3P , FeP und Fe_3P_4) und Arsen (FeAs_3 , als Arseneisen natürlich vorkommende rhombische Krystalle; FeAsS rhombischer Arsenikkies oder Misspickel).

Auch Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, Bor und Silicium sind dargestellt worden und von Interesse im Hinblick auf die Zusammensetzung des Gusseisens und des Stahls.

Eisencarbid, Fe_3C , weissglänzende, bisweilen millimeterlange Blättchen, ist dem Mangancarbid an die Seite zu stellen, von dem es sich durch grössere Indifferenz gegen Lösungsmittel auszeichnet. Der gegluhte Stahl ist ein Gemenge von krystallisiertem Eisen und Kohleneisen. Eisencarbid zerfällt in der Wärme in Kohle und kohlenarmes Eisen. Auch von verdünnten Säuren wird es angegriffen.

Eisensilicid, Fe_3Si , ist durch seine Härte ausgezeichnet. Kleine prismatische Krystalle. Direct aus Eisen und Silicium erhältlich, die sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu einer weissen spröden Legirung verbinden.

Kohlenoxydeisen $\text{Fe}(\text{CO})_5$, durch 24-stündige Einwirkung von CO auf fein zertheiltes Eisen, bei gewöhnlicher Temperatur und unter schliesslichem Erwärmen auf 120° . Gelbe nadelige Krystalle, die bei -21° schmelzen und bei 102.8° ohne Zersetzung sieden. Durch Einwirkung des Lichts geht das Eisenpentacarbonyl in goldfarbige Krystalle $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ über, die beim Erhitzen neben Fe und CO wieder Pentacarbonyl liefern.

Der Nachweis des Eisens ist auch in Anwesenheit aller anderen Metalle keiner Schwierigkeit unterworfen. Charakteristisch sind die Fällbarkeit seines Oxydhydrats durch Ammoniak auch in Gegenwart von Ammoniaksalzen (Unterschied und Trennung von Kobalt, Nickel, Mangan und von den Erdalkalien und Alkalien), sowie die in Salzsäure unlöslichen blauen Niederschläge: der Eisenoxysalze mit Ferrocyankalium, der Eisenoxydulsalzlösung mit Ferricyanalkalium. Von Co, Ni und Mn trennt man das Eisen am sichersten, wenn man die Lösung der neutralen Salze mit Natriumacetat vermischt und aufkocht, wobei in Folge der Zersetzung des Ferriacetats nur Eisenoxydhydrat niedergeschlagen wird. Die Oxydhydrate von Aluminium, Zink und Chrom sind in kalter Natronlauge löslich und hierdurch von dem unlöslichen Eisenoxydhydrat trennbar. Die Metalle der Arsen- und Bleigruppe werden vom Eisen mit Hilfe ihrer in verdünnten Säuren unlöslichen Sulfide geschieden; das Eisen bleibt dann, mit den obengenannten Metallen seiner Gruppe in Lösung, und wird, nach dem Neutralisiren durch Ammoniak, mittelst Schwefelammonium als Sulfid ausgefällt. Dieses ist selbst in sehr verdünnter Salzsäure löslich und auch hierdurch von den weit schwerer löslichen Sulfiden des Kobalts und Nickels trennbar.

Das Eisen wird in der Regel als Oxyd Fe_2O_3 gewogen, welches man durch Glühen des Oxydhydrats gewinnt. Eisenoxydulverbindungen bestimmt man ebenso, nachdem man sie zunächst in Oxydlösungen übergeführt hat; oder man benutzt in diesem Falle maassanalytische Methoden (Titration mit Kaliumpermanganat). Umgekehrt reducirt man Eisenoxysalze, um sie titrimetrisch zu untersuchen, am bequemsten zuerst mit Hilfe von Zink zu Oxydulverbindungen.

36. Nickel.

Ni = 58.9.

In Europa wurde das Nickel erst 1751 durch Cronstedt genauer bekannt, während man im Orient Nickelkupferlegierungen, vermuthlich durch gemeinsame Verarbeitung eines Gemenges von Nickel- und Kupfererzen erhalten, schon seit dem Alterthum zu Münzen und Aehnlichem benutzte. Die Schweiz führte Nickelmünzen 1850 ein, Deutschland 1873 (mit 25 Proc. Ni und 75 Proc. Cu). Gediegen trifft man das Metall nur im Meteoreisen an. Seine namhaftesten Erze sind: das Kupfernickel (Rothnickelkies) NiAs , bisweilen hexagonale Pyramiden, meist trauben- oder nierenförmige, hellkupferrothe Massen; dasselbe wurde früher für Arsenkupfer gehalten und bekam den Spottnamen „Nickel“ wegen der vergeblichen Versuche Kupfer daraus zu gewinnen. Ferner der regulär krystallisirende Nickelglanz $\text{NiAs}_2 \cdot \text{NiS}_2$, der gewöhnlich derb in silberweissen oder stahlgrauen Aggregaten auftritt. Nickelsilicate, welche zur Gewinnung von grösseren Mengen des Metalls dienen, sind der uralische Rewdanskite mit 16–18 Proc. Nickel, $(\text{Ni, Fe, Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ und der neucaledonische Garnierit mit 10–20 Proc. Nickel, $2(\text{Ni, Mg})\text{Si}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$. Auch andere Erze oder die Rückstände von deren Verarbeitung z. B. die Kobaltspeise der Blaufarbenwerke und der bei der Verhüttung von Kupferschiefen erhaltene Nickelvitriol bilden das Material der Nickelherstellung.

Die Nickelsilicate verschmilzt man direct mit Coaks und basischen Zuschlägen zu kohle- und eisenhaltigem Rohnickel, welches man im Martinofen unter Verschlackung von Eisen, Mangan und Silicium entkohlt; man verwendet hierbei vorgewärmten Gebläsewind und entfernt zuletzt einen Sauerstoffüberschuss durch Zusatz von wenig Rohnickel. Schwefelhaltige Nickelerze werden zunächst zur Erhöhung des Nickelgehalts und Beiseitigung der übrigen Metalle durch Verschlackung auf einen „Stein“, die arsenhaltigen auf „Speise“ verschmolzen, und aus diesen Producten dann auf trockenem oder nassem Wege Nickel oder eine Legirung desselben mit Kupfer gewonnen. Reines Nickel erhält man durch Reduction des Chlorürs im Wasserstoffstrom oder Glühen des Oxalats (aus Garnierit etc.) bei Luftabschluss und Schmelzen des Glührückstandes. Neuerdings ist auch das leichtflüchtige Nickelcarbonyl (Kohlenoxydnickel s. u.) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zur Gewinnung des Nickels in Vorschlag gebracht worden: man reducirt nickelhaltige Röstproducte oder Erze durch Gase bei niedriger Temperatur, und leitet über das Reductionsproduct bei 150° Kohlenoxyd; das übergehende Nickelcarbonyl wird durch Erhitzen auf 200° zerlegt. — Die alljährlich zunehmende Nickelproduction belief sich 1892 auf ungefähr 5500 Tonnen.

Das Nickel ist ein weissgraues, stark silberglänzendes Metall, weich und politurfähig, fester als Kupfer, kaum weniger dehnbar wie dieses und, gleich dem Eisen, schweisssbar. Spec. Gew. 8.9. Es hat magnetische Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1500° und wird durch einen Kohlenstoffgehalt hinabgedrückt. Beim Schmelzen absorbirt das Nickel in noch höherem Grade wie Kobalt Gase, namentlich Kohlenoxyd, wodurch es seine Dehnbarkeit verliert und poröse Beschaffenheit annimmt. Der Zusatz von etwas Magnesium verhindert diese Störungen (Fleitmann); man kann dem Nickeloxyd vor der Reduction auch etwas

Braunstein zugeben. Beim Glühen an der Luft nimmt Nickel nur schwer Sauerstoff auf und selbst ein mit glühender Kohle zusammengebundener Nickeldraht ist in Sauerstoff nicht leicht zu entzünden. Den Wasserdampf zersetzt Nickel in der Glühhitze nur langsam unter Bildung von Nickeloxydul. In verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich nur sehr allmählich mit Wasserstoffentwicklung auf, sehr leicht dagegen in verdünnter Salpetersäure.

Die galvanische Vernickelung des Eisens und anderer Metalle, um dieselben vor Rosten etc. zu bewahren, wird gewöhnlich mit einer reinen, gesättigten Lösung von Nickelammoniumsulfat so ausgeführt, dass man die zu überziehenden Objecte als negative Elektroden in das genannte Bad eintaucht und als positive Elektrode eine Platte aus metallischem Nickel verwendet. Letzteres löst sich in dem Maasse auf, in welchem es aus der Lösung auf der negativen Electrode niedergeschlagen wird, so dass das Bad stets die nämliche Stärke und Neutralität behält. — Das Nickel wird neuerdings auch im Grossen zu Blechen (Schaalen, Tiegeln) und Drähten verarbeitet und zur Plattirung des Eisens benutzt. — Die Verwendung des Nickels zu Münzlegirungen mit Kupfer, womit es sich sehr leicht vereinigt, wurde bereits oben erwähnt; die wichtigste Legirung des Nickels ist das höchst politurfähige und luftbeständige Neusilber oder Argentan (Packfong, Weisskupfer) mit etwa 15–20 Proc. Nickel, 50–70 Proc. Kupfer und 20–30 Proc. Zink, welches sich walzen, oder zu Draht ausziehen sowie giessen lässt; die Giessbarkeit nimmt durch Cadmium-, Blei- oder Zinngehalt noch zu. Das *Alfénide* (Christoffe) des Handels ist galvanisch versilbertes Neusilber mit etwa 2 Proc. Silber. Nickel (3 Proc.) wird neuerdings viel mit Stahl oder Flusseisen legirt, wodurch man ein an Festigkeit und Geschmeidigkeit alle anderen übertreffendes Material für Panzerplatten erhält.

Sauerstoffverbindungen des Nickels.

Nickeloxydul, NiO . Findet sich als Bunsenit in durchsichtigen, grünen Reguläroctaedern vom spec. Gew. 6.4. Als grünes Pulver erhält man es durch starkes Glühen des Hydroxyds, Carbonats oder Nitrats; beim Erhitzen wird es vorübergehend dunkelgelb. Sehr stark geglühtes Oxydul, besonders in krystallinischer Form, widersteht der Einwirkung von Säuren. Nickeloxydulhydrat NiO_2H_2 wird aus Nickeloxydulsalzen durch Alkalien als apfelgrüner, in Wasser nur sehr wenig löslicher Niederschlag gefällt, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, aber mit blauer Farbe löslich in Ammoniak.

Nickelsesquioxyd (Nickelperoxyd), Ni_2O_3 , entsteht durch Zersetzung des Nitrats oder Chlorats bei möglichst tiefer Temperatur, als schwarzes Pulver vom specif. Gew. 4.8. Beim Glühen an der Luft geht es in Oxydul über und wird hierzu auch durch Wasserstoff bei etwa 200° reducirt. Nickeloxydhydrat, $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$, bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes Oxydulhydrat, oder beim Erwärmen der Lösung eines Nickeloxydulsalzes mit alkalischem Hypochlorit als voluminöser, tintenschwarzer Niederschlag. Behandelt man eine Lösung von Nickel und Kobalt mit überschüssigem Cyan-

kalium, so ändert sich das Nickelkaliumcyanid nach kurzem Aufkochen nicht, während das Kobalt Kobaltcyanid $\text{Co}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$ liefert; versetzt man nun mit Natronlauge und Natriumhypochloritlösung (oder leitet Chlor ein), so wird nur das Nickel als schwarzes Oxydhydrat gefällt.

Die Salze des Nickels entsprechen dem Oxydul NiO und sind wasserfrei meistens gelbbraun, wasserhaltig grün. Wie die Kobaltsalze haben auch die Nickelsalze schwach saure Reaction und einen metallisch herben Geschmack. Das Nickelsesquioxyd verhält sich wie ein Hyperoxyd und bildet keine Salze.

Halogenverbindungen des Nickels.

Nickelfluorür, $\text{NiF}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, mattgrüne Krystalle, durch kochendes Wasser zersetzlich.

Nickelchlorür, NiCl_2 . Glüht man pulverförmiges Nickel in Chlorgas, so verbrennt es energisch unter Bildung goldglänzender, leicht sublimirender Schuppen NiCl_2 . Dieselben sind hygroskopisch und in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löslich. Aus der concentrirten wässrigen Lösung erhält man grüne monocline Prismen, $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, leicht in Wasser und in Weingeist löslich. Durch Ueberleiten von Ammoniakgas über wasserfreies Nickelchlorür oder Auflösen desselben in wässrigem Ammoniak und Erkaltenlassen, resp. Ausfällen durch Alkohol bekommt man Nickelchlorür-Ammoniak, $\text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_3$, als blaustichiges zerfliessliches Pulver oder durchscheinende dunkelblaue Octaeder; dieselben lassen sich nur in gut verschlossenen Gefässen ohne Ammoniakverlust aufbewahren und lösen sich in einer nicht zu grossen Menge kalten Wassers unzersetzt; bei 120° gehen sie in $\text{NiCl}_2 + 2\text{NH}_3$ über.

Das goldglänzende Nickelbromür, NiBr_2 , und das eisenschwarze Nickeljodür NiJ_2 , gehen unter Wärmeaufnahme in grüne oder blaugrüne zerfliessliche Krystalle über.

Nickelcyanür, Cyannickel, Ni(CN)_2 , hellgrüner wasserhaltiger Niederschlag, in Cyankalium löslich zu $\text{Ni(CN)}_2 \cdot 2\text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$, rothgelbe monocline Säulen; aus diesem Doppelcyanid und ähnlichen des Nickels wird durch Säuren wieder Cyannickel abgeschieden. Das letztere weicht in seinem Verhalten in charakteristischer Weise vom Kobaltcyanür (s. o.) ab.

Salze des Nickels mit Oxysäuren.

Nickelnitrat, $\text{Ni(NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, grüne monocline Tafeln, zerfliesslich und in 2 Theilen H_2O löslich. Versetzt man die heisse, conc. Lösung mit viel conc. NH_3 , so krystallisirt $\text{Ni(NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Nickelsulfat, NiSO_4 . Krystallisirt aus Wasser bei Zimmertemperatur in grünen rhombischen Prismen $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, isomorph mit Bittersalz etc. In 3 Theilen Wasser löslich. Aus schwefelsaurer Lösung in quadratischen Pyramiden $\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Eine pulverförmige blauweisse Ammoniakverbindung ist $\text{NiSO}_4 + 6\text{NH}_3$, eine aus wässrigem Ammoniak quadratisch krystallisirte dunkelblaue Verbindung $\text{NiSO}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Doppelsalz: $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, monoclines Nickelammoniumsulfat, wird durch Mischen von

Nickelsulfat- und Ammoniumsulfatlösungen erhalten, ist in Wasser ziemlich schwer löslich (bei 20° braucht wasserfreies Salz 17 Theile Wasser) und dient zur galvanischen Vernickelung; in einer sauren Ammoniumsulfatlösung ist es fast unlöslich.

Nickelcarbonat, NiCO_3 . Aus NiCl_2 -Lösung und CO_2 bei 150°; grüne mikroskopische Rhomboeder.

Nickelsilicate haben als natürliche Vorkommnisse (s. o.) Bedeutung für die Nickelgewinnung.

Schwefelverbindungen des Nickels.

Nickelmonosulfid, Schwefelnickel, NiS , findet sich als messinggelbe, rhomboedrische Nickelblende und entsteht aus seinen Elementen unter lebhafter Verbrennungerscheinung; in Salz- und Schwefelsäure löst es sich nicht auf, wohl aber in NO_3H und Königswasser. Aus Nickeloxydsalzen fällt braunschwarzes, wasserhaltiges Nickelsulfid durch Schwefelalkalien, in einem Ueberschuss der letzteren etwas löslich, jedoch durch Essigsäure abscheidbar, ebenso beim Stehen an der Luft; dasselbe oxydirt sich in feuchtem Zustande langsam an der letzteren. Durch Erhitzen mit Natriumthiosulfat fällt ein an der Luft ganz beständiges und auch in erwärmter Salzsäure unlösliches Nickelsulfid aus.

Nickelphosphide von wechselnder Zusammensetzung entstehen, wenn man Phosphor zu glühendem Nickel bringt. Die Nickelarsenide gehören zu den wichtigsten Nickelerzen (s. o.); man kennt namentlich den Rothnickelkies (KupfERNickel), NiAs , Weissnickelkies (rhombisch oder auch regulär als „Chloanthit“), NiAs_2 , Arsennickelglanz, NiAsS ; hierher gehört auch das Antimonnickel, NiSb . Durch Zusammenschmelzen von Nickel und Arsen etc. lassen sich diese und ähnliche Verbindungen leicht herstellen.

Das Nickelsilicid, Ni_2Si , gleicht in Bezug auf Darstellung und Eigenschaften dem Eisensilicid.

Kohlenoxydnickel, Ni(CO)_4 . Lässt man pulverförmiges, durch Reduction von Nickeloxydul mit Wasserstoff bei 400° dargestelltes Nickel in einem Strom von CO erkalten, so wird unterhalb 100° letzteres Gas absorbiert und es verflüchtigt sich dann Ni(CO)_4 . Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, $D_{17} = 1.3185$. Erstarrt bei -25° nadelförmig krystallinisch, siedet bei $+43^\circ$, hat bei 50° die obiger Formel entsprechende Dampfdichte 6 und zersetzt sich bei 60° unter Explosion. Diese interessante, an die „Organometalle“ ($\text{Zn(CH}_3)_2$, etc.) erinnernde Verbindung wurde 1890 von Mond, Langer und F. Quincke entdeckt. —

Die ausserordentlich grosse Atomrefraction des Nickels im Kohlenoxydnickel deutet auf die Achtwerthigkeit des Nickelatoms in demselben hin, was der Stellung dieses Elements in der achten Gruppe des periodischen Systems entspricht.

Wie das Kobalt wird auch das Nickel von den übrigen Metallen mit Hilfe seines schwer löslichen Sulfids getrennt; neben dem Kobalt erkennt man es an der voluminösen tintenschwarzen Fällung von Nickeloxydhydrat (s. o.) durch Chlor oder Hypochlorite aus der vorher mit Cyankalium behandelten Lösung beider Metalle. Zur Trennung derselben kann man auch das Kobalt als Kaliumkobaltinitrit (s. o.) ausfällen. Das Nickel wird entweder als Metall oder Oxydul, mitunter auch als wasserfreies Sulfat gewogen.

37. Kobalt.

Co = 59.6.

Das Kobalt findet sich in der Natur spärlich vor und wurde als gediegenes Metall bisher nur in Meteoriten und durch die Spectralanalyse in der Sonnenphotosphäre nachgewiesen. Die beiden wichtigsten Kobalterze sind der regulär krystallisirende Speiskobalt, CoAs_2 , der bis zu 25 Proc. Kobalt daneben aber stets Eisen und Nickel enthält; und der gleichfalls reguläre röthlich silberweisse Kobaltglanz, $\text{CoAs}_2 \cdot \text{CoS}_2$ (in welchem das Kobalt theilweise durch Eisen, auch durch Nickel vertreten ist) mit 30 bis 35 Proc. Kobalt. Der Name des Metalls leitet sich von „Kobold“ ab, welche geringschätzende Bezeichnung die Bergleute Erzen gaben, aus denen man sehr lange trotz ihres schönen Glanzes kein Metall abzuschneiden vermochte. Als eigenthümliches Metall wurde das Kobalt 1735 von dem schwedischen Chemiker Brandt charakterisirt und obwohl noch unrein, dargestellt; seine Verwendung zu Glasflüssen kannte man schon im Alterthum, die eigentliche Fabrication der „Smalte“, eines durch Kobalt intensiv blau gefärbten Glases, welches man fein gemahlen als Anstrichfarbe benutzt, ist jedoch neueren Datums.

Unter „Safflor“ versteht man die durch Rösten unter Zusatz von Kohle vom Schwefel und Arsen grösstentheils befreiten Kobalterze, welche neben Kobaltoxyd noch Arsen und Nickel, sowie etwas Mangan, Wismuthoxyd etc. enthalten. Reines Kobalt lässt sich durch verschiedene Verfahren gewinnen. Man kann z. B. erst die übrigen Metalle theils auf trockenem, theils auf nassem Wege (durch Schwefelwasserstoff) abscheiden, dann das Kobalt vom Nickel trennen, indem man Kaliumkobaltinitrit ausfällt; dieses führt man durch Kochen mit Natronlauge in das Oxydhydrat über und reducirt letzteres, oder auch das Chlorid, durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Lässt man die ammoniakalische Lösung von Kobaltoxalat und Nickeloxalat an der Luft stehen, so scheidet sich letzteres vollständig aus, während die kobalthaltige Lösung nach dem Eindampfen und Glühen des Rückstandes unter Luftabschluss reines Kobalt liefert. Durch Chlor oder Chlorkalk wird aus Lösungen zuerst Kobaltoxyd ausgefällt und hierauf erst das Nickel, was man gleichfalls vortheilhaft zur Trennung beider Metalle benutzt.

Metallisches Kobalt bildet ein graues Pulver oder krystallinische, metallglänzende Blättchen, vom specif. Gew. 8.5; es besitzt magnetische Eigenschaften und behält den Magnetismus auch beim Glühen. Kobalt schmilzt etwas leichter als Eisen, zeigt polirt eine ähnliche Farbe wie dieses mit einem Stich in's Rothe; Kobalt übertrifft das Eisen jedoch an Härte und ist das festeste aller Metalle, welches sich u. a. zu feinem Draht ausziehen lässt, der fast die doppelte Belastung trägt, wie gleich starker Eisendraht. Das Herstellen grösserer Gussstücke stiess bis in die neueste Zeit in Folge der Absorption von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch das schmelzende Metall auf Schwierigkeiten; auf Zusatz von sehr wenig Magnesium lässt sich jedoch ein in der Hitze leicht schmelzbares Metall, von grosser Festigkeit und Politurfähigkeit, herstellen.

Während das feinertheilte Kobalt sich an der Luft leicht oxydirt, mitunter sogar wie das Eisen pyrophorisch ist, und in verdünnten Säuren leicht zu Kobaltoxydulsalzen löst, bleibt das dichte Metall an der Luft

völlig unverändert und wird von Säuren nur langsam angegriffen. In der Weissglut verbrennt Kobalt mit rother Flamme zu Oxyduloxyd.

Die meisten Verbindungen des Kobalts entsprechen dem Oxydul CoO und sind mit den analogen Derivaten des Eisens isomorph; weit weniger beständig sind die vom Kobaltoxyd Co_2O_3 abgeleiteten Salze. Wasserfrei erscheinen die Kobaltoxydulsalze gewöhnlich blau; krystallwasserhaltig oder in Lösung sind sie roth (hierauf beruht die „sympathetische Tinte“, die beim Erwärmen des mit blassrother kaum sichtbarer Kobaltoxydullösung beschriebenen Papiers die Schrift in blauer Farbe zeigt).

Sauerstoffverbindungen des Kobalts.

Kobaltoxydul, Kobaltmonoxyd, CoO . Durch Glühen des Carbonats oder Oxydulhydrats bei völligem Luftabschluss, als hellbraunes, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiges, in Säuren leicht lösliches Pulver. Aus den Oxydulsalzen wird das Kobaltoxydulhydrat, $\text{CoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei Luftabschluss durch Alkalien als rosenrother, sich an der Luft leicht oxydirender Niederschlag gefällt, dessen Bildung in der Kälte mitunter diejenige von blauem, basischem Salz vorhergeht.

Kobaltoxyd, Kobaltsesquioxyd Co_2O_3 . Bei gelindem Glühen von trockenem Kobaltnitrat als braunschwarzes Pulver. Durch sehr starkes Erhitzen an der Luft geht es, wie auch das Oxydul in das Verbrennungsproduct des Kobalts, das Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 über, dessen mikroskopische, metallisch glänzende Octaeder nicht magnetisch sind; das Kobaltoxydhydrat entsteht durch Oxydation des feuchten Oxydulhydrats an der Luft.

Kobaltoxydhydrat, $\text{Co}_2(\text{OH})_6$, bekommt man als braunschwarzen Niederschlag beim Fällen der Kobaltsalze durch alkalische Hypochloritlösung, oder bei Einwirkung von Chlor auf Kobaltoxydulhydrat, am besten in Gegenwart von Alkalien. Ein kobaltsaures Kali, dünne glänzende, sechsseitige Krystalle, entsteht aus den Oxyden mit schmelzendem Kali.

Die höheren Oxyde des Kobalts zeigen die gewöhnliche Eigenschaft der „Peroxyde“, indem sie sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlorgas zu Kobaltchlorür CoCl_2 auflösen.

Halogenverbindungen des Kobalts.

Kobaltfluorür, $\text{CoF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, rosenrothe Krystalle, durch kochendes Wasser zersetzlich.

Kobaltchlorür, CoCl_2 . Durch Verbrennen von Kobaltpulver in Chlorgas in blauen Krystallschuppen, in Chlorgas sublimirbar. Auf nassem Wege aus dem Oxydul durch Auflösen in Salzsäure erhalten, bildet es dunkelrothe, monocline Prismen $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, die bei 50° einen Theil, bei 140° alles Krystallwasser verlieren und blau werden. Derselbe Farbenwechsel tritt aus dem nämlichen Grunde auch beim Erwärmen der concentrirten Lösung, oder beim Hinzufügen wasserentziehender Schwefelsäure oder Salzsäure ein.

Das grüne Kobaltbromür, CoBr_2 , und schwarze Kobaltjodür, CoJ_2 , zeigen bei der Wasseraufnahme ähnliche Farbenscheinungen.

Kobaltcyanür, Cyankobalt, Co(CN)_2 , hellrother Niederschlag, der sich mit Cyankalium leicht als Kobaltcyankalium, $\text{Co(CN)}_6\text{K}_4$, löst. Letzteres verwandelt sich durch Oxydation an der Luft in Kobaltidecyankalium, $\text{Co}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6$; rasch beim Eindampfen der wässrigen Lösung: $2\text{Co(CN)}_6\text{K}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{Co}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6 + 2\text{KHO}$.

Das leicht lösliche Kobaltidecyankalium bildet farblose, rhombische Säulen, isomorph mit Ferricyankalium, aus ihm, wie auch aus dem Kobaltosalz, kann man die kaliumfreien Säuren gewinnen (Unterschied von Nickel).

Salze des Kobalts mit Oxysäuren.

Kobalt- oder Kobaltonitrat, salpetersaures Kobalt, $\text{Co(NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Aus Kobalt und seinen Oxyden mit Salpetersäure. Rothe, an feuchter Luft zerfliessliche, monocline Prismen.

Kobaltsulfat, CoSO_4 . Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser als Kobaltvitriol, $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, in luftbeständigen dunkelrothen monoclinen Prismen von der Form des Eisenvitriols, welche sich in Wasser leicht, aber in Weingeist nicht auflösen. Bei $40-50^\circ$ erhält man dagegen mit den entsprechenden Zink- und Nickelsalzen isomorphe Krystalle $\text{CoSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, und beim Eingiessen der conc. wässrigen Lösung in Schwefelsäure eine blassrothe krystallinische Ausscheidung $\text{CoSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Das durch Erhitzen ganz entwässerte Salz behält die rothe Färbung und ist im Gegensatz zu Eisen- und Nickelvitriol ziemlich glutbeständig.

Kobaltcarbonat, CoCO_3 . Blassrothe, mikroskopische Rhomboeder.

Kobaltsilicate. Die oben erwähnte Smalte wird durch Zusammenschmelzen von vorsichtig gerösteten Kobalterzen mit Quarzsand und Pottasche dargestellt.

Glüht man Kobaltoxyd oder Kobaltsalze stark mit Thonerde, so erhält man eine schöne Malerfarbe („Thénard's Blau“). „Rinmann's Grün“ wird durch Glühen von Kobaltoxyd mit Zinkoxyd gewonnen.

Die Salze des Kobaltsequioxyds Co_2O_3 , oder Kobaltisalze, sind meist äusserst unbeständig; unter den beständigeren Doppelsalzen ist für den analytischen Nachweis oder die quantitative Trennung des Kobalts von Nickel wichtig das

Salpetrigsaure Kobaltoxydkali, Kaliumkobaltinitrit $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{KNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, welches sich am leichtesten aus der essig- oder salpetersauren Lösung eines Kobaltoxydulsalzes auf Zusatz von Kaliumnitrit als schweres gelbes Krystallpulver ausscheidet. (Nickel zeigt dieses Verhalten nicht und lässt sich aus dem Filtrat mit Natronlauge ausfällen.) Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert das Salz ca. 1100 Thle. Wasser zur Lösung; durch Kochen mit Natron- (nicht Kali-) lauge oder Barytwasser geht es leicht in braunes Kobaltoxydhydrat über.

Auch durch Aufnahme von Ammoniak gehen die sonst unbeständigen Kobaltisalze in eine Reihe beständiger Kobaltaminverbindungen

gen über. Diese zahlreichen und merkwürdigen Substanzen entstehen leicht aus den Oxydsalzen nach Hinzufügen von Ammoniak an der Luft, unter Aufnahme von Sauerstoff; man kennt u. a.:

Dichrokokobaltchlorid, $2\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$. Grüne Krystalle.

Praseokokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$. Glänzend hellgrüne Nadeln, in wässriger Lösung leicht zerfallend.

Roseokokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5 + \text{H}_2\text{O}$. Unbeständig, ziegelrothes dichroitisches Pulver.

Purpureokokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5$. Beständiges, carminrothes Krystallpulver.

Luteokokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$. Ziemlich beständige, rothgelbe monocline Krystalle.

Schwefelverbindungen des Kobalts.

Kobaltmonosulfid, Schwefelkobalt, CoS . Kobalt verbrennt beim Erhitzen mit Schwefel zu krystallinischem Kobaltsulfid; einen amorphen schwarzen, wasserhaltigen Niederschlag CoS erhält man beim Vermischen von Kobaltlösungen mit Schwefelammonium. Der letztere löst sich kaum in kalten, verdünnten Mineralsäuren und gar nicht in Essigsäure oder Schwefelalkalien. In feuchtem Zustande oxydirt er sich an der Luft langsam zu schwefelsaurem Kobaltoxydul.

Man kennt noch mehrere andere Sulfide des Kobalts, Co_2S_3 , Co_3S_4 (natürlich als regulärer stahlgrauer Kobaltkies vorkommend), CoS_2 .

Die wichtigsten Kobalterze sind Kobaltarsenide, namentlich der Speiskobalt, CoAs_2 , und ein Kobaltsulfarsenid, der Kobaltglanz $\text{CoAs}_2 \cdot \text{CoS}_2$ (s. o.).

Mit Borax- oder Phosphorsalzperlen geglüht, geben die Kobaltverbindungen blaue Perlen, deren Färbung durch die Anwesenheit der meisten übrigen Metalle nicht verdeckt wird. Zum qualitativen Nachweis des Metalls dient ferner das in verdünnter Salz- und Essigsäure fast unlösliche Sulfid; zur Trennung von Nickel das Kaliumkobaltinitrit. Diese beiden Niederschläge, sowie das Kobaltoxydulhydrat werden zum Zwecke quantitativer Bestimmung in metallisches Kobalt oder schwefelsaures Kobaltoxydul übergeführt; sehr oft wägt man es auch als Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 .

Platinmetalle.

Eine ganz ähnliche Stellung wie (Eisen-Nickel-Kobalt) in der dritten Periode des natürlichen Systems, nehmen in den höheren Perioden die Platinmetalle (Ruthenium-Rhodium-Palladium) und (Osmium-Iridium-Platin) ein. Beachtenswerthe Analogien ergeben sich aus der Zusammenstellung dieser Elemente:

	Eisen	Nickel	Kobalt (Eisenmetalle).
Atomgewicht	56	58.9	59.6
Specif. Gewicht	7.84	8.9	8.5
Atomvolum	7.1	6.6	7.0
	Ruthenium	Rhodium	Palladium (leichte Platinmetalle)
Atomgewicht	101.7	103	106.3
Specif. Gewicht	12.26	12.1	11.8
Atomvolum	8.3	8.5	9.0

	Osmium	Iridium	Platin (schwere Platinmetalle)
Atomgewicht	190.8	193	194.8
Specif. Gewicht	22.48	22.42	21.48
Atomvolum	8.4	8.6	9.0

Für die im System benachbarten Elemente sind die Atomgewichte, specifischen Gewichte und mithin auch die Atomvolumen nahezu gleich. Dieselbe Steigerung in der Reactionsfähigkeit und Zunahme des Vermögens wechselnde Verbindungen einzugehen, welche man vom Kobalt, durch das Nickel hindurch, zum Eisen wahrnimmt (s. u.), beobachtet man auch vom Palladium zum Ruthenium und vom Platin zum Osmium. Dergestalt gehören also in chemischer Beziehung am nächsten zusammen die Verticalgruppen (Eisen-Ruthenium-Osmium), (Nickel-Rhodium-Iridium), (Kobalt-Palladium-Platin). Was bereits für die Eisenmetalle constatirt wurde — eine Mittelstellung zwischen den Gliedern der Gruppen 1 und 7 — trifft man auch für die leichten und die schweren Platinmetalle wieder: das Palladium erinnert in Folge dessen in mancher Beziehung an das ihm benachbarte Silber (dem Ag_2O entsprechend kennt man Pd_2O), das Platin ebenso an das nebenstehende Gold, u. s. f. Ruthenium und Osmium treten achtwerthig auf in ihren Oxyden RuO_4 und OsO_4 und schliessen sich hiermit an die Gruppe der Elemente an, die dem Sauerstoff gegenüber siebenwerthig sind. Da Osmiumtetroxyd, OsO_4 , beständiger ist als das explosive Rutheniumtetroxyd, RuO_4 , so kann man sagen, dass die Verwandtschaft der Elemente (Eisen-Ruthenium-Osmium) zum Sauerstoff mit dem Atomgewicht wächst; umgekehrt wird in der Gruppe (Kobalt-Palladium-Platin) die Indifferenz der einzelnen Glieder gegen Sauerstoff und andere Agentien zugleich mit dem höheren Atomgewicht grösser, wie dieses auch in der benachbarten Gruppe (Kupfer-Silber-Gold) der Fall ist. Die Stellung der sämtlichen Elemente dieser Gruppe im periodischen System ist also durchaus maassgebend für ihr physikalisches und chemisches Verhalten.

38. Ruthenium.

$\text{Ru} = 101.7$.

Die Existenz des Rutheniums neben den übrigen Platinmetallen im Platinerz (von dessen reichlichem Vorkommen in Russland dieses eine Platinmetall seinen Namen erhielt) wurde mit Sicherheit von Claus 1845 festgestellt. Das Metall ist namentlich auch ein fast nie fehlender Begleiter des Osmiridiums, aus welchem es am besten isolirt wird. Hierzu verflüchtigt man zunächst das Osmium als Osmiumtetroxyd und schmilzt das aus dem Rückstand gewonnene feinzertheilte Gemenge von Iridium und Ruthenium mit Salpeter und Kalihydrat. Ausziehen der Schmelze liefert eine orangerothe Lösung von Kaliumruthenat, RuO_4K_2 . Destillirt man dieselbe bei 80° im Chlorstrom, so geht Rutheniumtetroxyd über, aus dem man durch Reduction mit Wasserstoff das Metall gewinnt.

Das so erhaltene Ruthenium ist sehr spröde und lässt sich in grösseren Mengen selbst im Knallgasgebläse nicht mehr schmelzen; nach dem Osmium ist es das am schwersten schmelzbare Metall. Es hat das specif. Gew. 12.26. Von Königswasser wird es auch im feinzertheilten Zustande nur äusserst schwer zu Ru_2Cl_6 gelöst; leicht dagegen in seinen Legirungen mit Platin etc. Beim Glühen an der Luft geht es unter Sauerstoffaufnahme rasch in ein Gemenge von Dioxyd und unverändertem Metall über. Auch durch Chlor wird das Ruthenium nur dann vollständig aufgeschlossen, wenn es mit Chlornatrium gemischt ist.

Rutheniumoxydul, RuO , schwarzgrau, durch Wasserstoff in der Kälte reducirbar.

Rutheniums sesquioxyd, Ru_2O_3 , schwarzblau, durch Oxydation des Metalls.

Rutheniumdioxyd, RuO_2 , indigblau, glänzend, durch Oxydation des Disulfids.

Rutheniumtrioxyd, RuO_3 , nicht für sich, sondern nur in Salzen, den Ruthenaten, bekannt; z. B. $\text{RuO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$, grünglänzende rhombische Blättchen; $\text{RuO}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ zinnoberroth, krystallinisch.

Rutheniumtetroxyd, RuO_4 . Man oxydirt Kaliumruthenat durch einen Chlorstrom, wobei sich das Tetroxyd in der Vorlage als goldgelbe krystallinische Masse ansammelt, Smp. 25.5° . Es ist äusserst leicht sublimirbar, zersetzt sich aber unter gewöhnlichem Druck beim Erhitzen auf ca. 108° mit heftiger Explosion ($= \text{RuO}_3 + \text{O}_2$). Rutheniumtetroxyd gibt keine Salze.

Ueberruthensaures Kalium, RuO_4K , wird beim Eintragen des Tetroxyds in Kalilauge neben Kaliumruthenat gebildet, von dem es sich durch seine geringere Löslichkeit trennen lässt. Schwarze metallglänzende Octaeder.

Von Rutheniumchloriden kennt man RuCl_2 , RuCl_3 und Ru_2Cl_6 .

39. Osmium.

Os = 190.8.

Wurde 1804 von Tennant im Osmiridium zugleich mit dem Iridium entdeckt und erhielt seinen Namen von dem eigenthümlichen Geruch (osmî) seines flüchtigen Tetroxyds. Bei feiner Zertheilung oder aus Legirungen lässt sich das letztere, ohne vorheriges Aufschliessen durch Chlor oder durch Schmelzen mit Salpeter und Kalihydrat, direct beim blossen Erhitzen des Osmiridiums in einem Luftstrome in die Vorlage destilliren, worauf man es zu Metall reducirt.

Das Osmium ist unter sämmtlichen Metallen das am schwersten (bei ca. 2500°) schmelzbare und verflüssigt sich daher selbst im Knallgasgebläse nicht; mit dem specif. Gew. 22.48 ist das aus geschmolzenem Zinn krystallisirte, blaugefärbte und sehr harte Osmium unter allen bekannten Körpern der schwerste. Fein zertheiltes Osmium löst sich in mehreren Säuren ziemlich leicht, das compacte Metall ist dagegen selbst in Königswasser nicht löslich. Mit Sauerstoff verbindet es sich beim Erhitzen je nach seiner Form mehr oder weniger leicht zu Tetroxyd OsO_4 , etwas schwieriger mit Chlor.

Osmiummonoxyd, OsO , grauschwarzes in Säuren unlösliches Pulver.

Osmiums sesquioxyd, Os_2O_3 , kupferrothe Schuppen.

Osmiumdioxyd, OsO_2 , kupferrothe, glutbeständige Masse.

Osmiumtrioxyd, OsO_3 . Nur Osmate sind bekannt, z. B. $\text{OsO}_4\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Osmiumtetroxyd, Ueberosmiumsäure OsO_4 . Sehr fein zertheiltes Osmium oxydirt sich an der Luft allmählich von selbst; compacteres Metall muss behufs Oxydation auf höhere Temperatur erhitzt werden. OsO_4 bildet sich beim Erhitzen des Osmiums im Wasserdampf, sowie bei der Behandlung desselben oder seiner niederen Oxyde mit Salpetersäure oder Königswasser. Weisse Krystallmasse, die in farblosen, glänzenden Nadeln sublimirt, sehr leicht schmilzt und bei ca. 100° siedet. Die giftigen Dämpfe riechen sehr stechend und greifen die Schleimhaut auf's Heftigste an. In Wasser löst sich das Osmiumtetroxyd zu einer fast neutralen Flüssigkeit, und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Kochen selbst der stark alkalisch gemachten Lösung. Ueberosmiumsaure Salze scheinen nicht zu existiren.

Man kennt die Chloride OsCl_2 und OsCl_4 .

40. Rhodium.

$\text{Rh} = 103.0$.

Das Rhodium wurde 1803 von Wollaston im Platinerz entdeckt und erhielt seinen Namen von der rosenrothen (*ροδοεις*) Färbung der Salze. Es findet sich auch mit Gold legirt als Rhodiumgold. Zu seiner Darstellung gewinnt man zunächst aus den, nach Abscheidung des Platins als Platinsalmiak, mit Eisen wieder ausgefallten Platinrückständen durch Schmelzen derselben mit Blei und Bleioxyd und Behandeln der erhaltenen regulinischen Masse mit mässig concentrirter Salpetersäure, die Platinmetalle frei von anderen Beimengungen und in pulveriger Form. Dieselben werden mit dem gleichen Gewichte Kochsalz gemischt und in einem Chlorstrom während kurzer Zeit vorsichtig erwärmt. Das Rhodium, welches durch Chlor leichter wie die übrigen Platinmetalle angegriffen wird, geht hierdurch in das tief kirschroth gefärbte Natriumrhodiumchlorid, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NaCl} (+ 18\text{H}_2\text{O})$, über, welches der Masse durch Wasser mit sehr wenig Iridium etc. entzogen wird und nun das Ausgangsmaterial zur völligen Reindarstellung des Rhodiums bildet. Letzteres erhält man schliesslich als glänzendes graues Pulver beim Glühen des vorher durch Umkrystallisiren sorgfältig gereinigten Rhodammoniumchlorids, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$.

Das im Kalktiegel mit dem Knallgasgebläse zusammengeschmolzene Rhodium gleicht im Aussehen dem Aluminium, hat das specif. Gew. 12.1 und besitzt die Dehnbarkeit des Silbers. Es schmilzt schwieriger als Platin. Bei starkem Erhitzen oxydirt sich das Metall an der Luft oberflächlich, in Pulverform im Luftstrom geglüht, nimmt es 13 Proc. Sauerstoff unter Umwandlung in Rhodiumoxydul, RhO , auf. Wasserstoff wird vom Rhodium in noch grösserer Menge absorbirt, wie vom Palladium. Reines Rhodium löst sich nicht in Königswasser.

Rhodiumoxydul, RhO , entsteht auch durch Erhitzen des Sesquioxydhydrats sowie durch „Cupelliren“ einer Rhodiumbleilegirung als graues, metallisches Pulver.

Rhodiumsesquioxyd, Rh_2O_3 , erhält man durch Glühen von Natriumrhodiumchlorid in Sauerstoff in metallglänzenden Krystallfasern. Das Hydrat fällt aus Rhodiumsalzen durch Alkali.

Rhodiumdioxyd, Rh_2O_3 , kaffeebraunes Pulver, aus Rhodium mit KOH und NO_3K . Die Rhodiumsalze leiten sich, den Iridiumsalzen entsprechend, durchweg vom Sesquioxyd ab.

Rhodiumchlorid, Rh_2Cl_6 , aus Rhodium und Chlorgas als rothbraune Masse unlöslich in Wasser und Säuren. Gibt mit den Alkalichloriden lösliche Doppelsalze.

Im Schwefeldampf verbrennt das Rhodium unter Bildung von Monosulfid RhS ; in seinen Salzlösungen entsteht durch Alkalisulfide ein brauner Niederschlag, wahrscheinlich ein Sulfid Rh_2S_3 .

Dem Kobalt steht das Rhodium besonders nahe durch zahlreiche Rhodammoniumverbindungen, welche den Kobaltammoniumverbindungen sehr ähnlich sind und wie diese dargestellt werden. Man unterscheidet drei Reihen solcher Salze, nämlich die Purpureo-, Roseo- und Luteosalze; z. B. Chlorpurpureorhodiumchlorid ($\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3$) Cl_6 , durch Lösen von Rhodiumzink in Königswasser und Versetzen der Lösung mit NH_3 ; diamantglänzende gelbliche Krystalle.

41. Iridium.

$\text{Ir} = 193.$

Im Jahre 1804 zeigte Tennant, dass in dem Rückstande von der Einwirkung des Königswassers auf Platinerz sich zwei neue Metalle befinden, welche er als Iridium (von Iris, wegen der verschiedenen Färbung seiner Chloride) und Osmium bezeichnete. Das Iridium kommt ausserdem in besonders reichlicher Menge im Osmiridium und Platiniridium, also in Form natürlicher Legierungen vor. Man trennt es vom Osmium, indem man das letztere in Form seines Tetroxyds verflüchtigt. Zur Reindarstellung des Iridiums selbst dient dann der Iridiumsalmiak.

Das metallische Iridium tritt anscheinend in zwei allotropen Modificationen auf. Im Knallgasgebläse geschmolzen gleicht es dem polirten Stahl und ist in der Kälte sehr spröde; es hat so das specif. Gew. 22.42. Der Iridiumschwamm, welchen man durch Glühen von Iridiumsalmiak erhält, wiegt dagegen nur 15.8. An Schwerschmelzbarkeit wird es nur vom Osmium und Ruthenium übertroffen. Fein zertheiltes Iridium oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft; das compacte Metall wird dagegen bei keiner Temperatur vom Sauerstoff angegriffen. In Königswasser ist gleichfalls die letztere Form des Iridiums unlöslich. Mit Platin (9–10 Theile) vereinigt sich Iridium (1 Theil) zu einer harten, sehr elastischen, höchst politurfähigen und an der Luft unveränderlichen Legirung (vorgeschlagen zu Normalmetermaassstäben). Da sich bei Behandlung des Platinerzes mit Königswasser stets eine kleine Menge Iridium mit dem Platin auflöst und zugleich mit diesem durch Salmiak wieder ausgefällt wird, sind weitaus die meisten Platingeräthe iridiumhaltig; bei ihrer Herstellung vermeidet man diese Beimengung nicht, da sie hierdurch an Widerstandsfähigkeit gewinnen. Auch andere Legirungen des Iridiums wurden dargestellt, so z. B. IrSn_2 , das schöne metallglänzende, mitunter treppenförmige Würfel bildet.

Iridiums sesquioxyd, Ir_2O_3 , bildet sich als blauschwarzes Pulver beim Erhitzen von IrCl_3K_2 (aus Ir , KCl und Cl_2) mit CO_2Na_2 , zerfällt jedoch wieder bei ca. 1000° .

Iridiumdioxyd, IrO_2 , beim Erhitzen von Ir im Sauerstoffstrom, glänzende feine Nadeln.

Iridiumtetraoxydhydrat, IrO_4H_4 , indigoblaues Pulver, durch Alkalien aus IrCl_3 .

Iridiumsesquichlorid, Ir_2Cl_6 , durch Erhitzen von Iridium in Chlorgas. Wird als unlösliches olivengrünes Pulver durch Glühen eines seiner grün krystallisirenden Doppelsalze erhalten z. B. aus $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Seine Lösung, durch Reduction der salzsauren Lösung von IrO_4H_4 mit SO_2 gewonnen, ist grün. Iridiumtetrachlorid, IrCl_4 , erhält man als schwarze, hygroskopische Masse beim Auflösen von Iridiumschwamm in Königswasser und Eindampfen bei tiefer Temperatur, um Chlorabsplaltung zu vermeiden. Die concentrirte Lösung des Tetrachlorids ist schwarz, die verdünntere rothgelb. Es gibt mit Alkalichloriden Doppelsalze, von welchen der schwerlösliche Iridiumsalmiak, $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)_2$, aus der sauren Lösung mit Salmiak in kleinen tiefrothen Octaedern ausfällt; derselbe ist für das Iridium charakteristisch und unterscheidet sich durch die dunkle Färbung vom Platinsalmiak, dem er oft beigemengt ist.

42. Palladium.

$\text{Pd} = 106.3$.

Das Palladium wurde 1803 von Wollaston entdeckt und findet sich gediegen theils in regulären Octaedern, theils in hexagonalen Tafeln, sowie legirt mit Gold und mit Silber; ferner ist es in sämmtlichen Platinerzen enthalten. Zur Trennung von den übrigen Platinmetallen fällt man entweder sein unlösliches, gelbweisses Dicyanid, $\text{Pd}(\text{CN})_2$, sein Dijodid, PdJ_2 , oder das Palladiumammoniumchlorid, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ aus.

Das compacte Palladium besitzt eine silberweisse Farbe und hat ausgewalzt das specif. Gew. 11.8. Es schmilzt unter den Platinmetallen am leichtesten (bei ca. 1700°) und verflüchtigt sich bei äusserst hohen Temperaturen mit grünem Dampf. In der Rothglut überzieht es sich mit einer blauen Oxydationsschicht, die es jedoch bei höherer Temperatur wieder verliert. Fein zertheiltes Palladium wird von mehreren Säuren gelöst.

Das Metall hat schon in Blechform die bemerkenswerthe Fähigkeit, Wasserstoff in grosser Menge zu absorbiren, indem es sein Volum beträchtlich vergrössert. Fein zertheiltes Palladium, durch Glühen des Cyanürs erhalten, absorbirt bei 200° das 686fache Volum Wasserstoff. Noch stärkere Absorptionsfähigkeit (für fast 1000 Volume Wasserstoff) zeigt elektrolytisch gefälltes Palladium. Aus der Tension des so entstehenden, völlig metallisch aussehenden „Palladiumwasserstoffs“ hat man geschlossen, dass sich die Verbindung Pd_2H bilde, welche weiteren Wasserstoff einfach absorbirt und sich ganz wie eine Legirung verhält. Der Palladiumwasserstoff verliert seinen Wasserstoff im Vacuum nicht, an der Luft wird ihm derselbe jedoch mitunter durch plötzliche Oxydation, die von starker Erwärmung begleitet ist, entzogen. Man kann den Körper als eine Legirung des Palladiums mit Wasserstoff betrachten, welcher letzterer in dieser condensirten Form vollständig metallische Eigenschaften angenommen hat. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich aus dem Verhalten der Legirung, dass der feste Wasserstoff ein weisses,

zähes und magnetisches Metall mit dem specif. Gew. 0.7 bildet. Der vom Palladium absorbirte Wasserstoff besitzt stark reducirende Eigenschaften. Es steht mit der Bildung des Palladiumwasserstoffs in engem Zusammenhang, dass Palladiumblech schon wenig oberhalb 200° Wasserstoff in ziemlicher Menge hindurchdiffundiren lässt. Ferner entzieht das Metall dem Aethylen C_2H_4 und anderen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff bei verhältnissmässig niedriger Temperatur; in einer nicht leuchtenden Weingeist- oder Gasflamme bedeckt es sich deshalb sofort mit Russ.

Palladiumoxydul, Pd_2O , schwarzes Pulver, durch Glühen der höheren Oxyde.

Palladiumoxyd, PdO , dunkelgraues Pulver, durch Glühen des Nitrats oder anderer Palladiumsalze mit Kaliumcarbonat.

Palladiumdioxyd, PdO_2 , durch Kochen von $PdCl_2 \cdot 2NH_3$ mit Natronlauge.

Dem Palladiumoxyd und dem Dioxyd entsprechen zwei Reihen von Verbindungen; die vom Typus PdR_2 sind die beständigeren, diejenigen vom Typus PdR , nur in Form von Doppelsalzen bekannt.

In Königswasser löst sich das Palladium mit brauner Färbung als Palladiumtetrachlorid, $PdCl_4$; die Lösung verliert jedoch beim Eindampfen Chlor und hinterlässt Palladiumdichlorid, oder Chlorür, $PdCl_2$, als eine schwarzbraune hygroskopische Masse.

Palladiumjodür, PdJ_2 , entsteht durch Fällen des Chlorürs mit Jodkalium als ein in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslicher schwarzer Niederschlag; gegen 400° hat er sein Jod vollständig abgegeben. Man benutzt dieses Jodür zur gewichtsanalytischen Bestimmung des JH.

Palladiumsulfat, $PdSO_4 + H_2O$, grüne, zerfliessliche Krystalle.

Palladiumnitrat, $Pd(NO_3)_2$, wasserhaltige, braungelbe, zerfliessliche rhombische Prismen.

Zum Zwecke seiner Bestimmung wird das Palladium in metallische Form übergeführt; bisweilen für Trennungen auch in Kaliumpalladiumchlorid.

43. Platin.

Pt = 194.8.

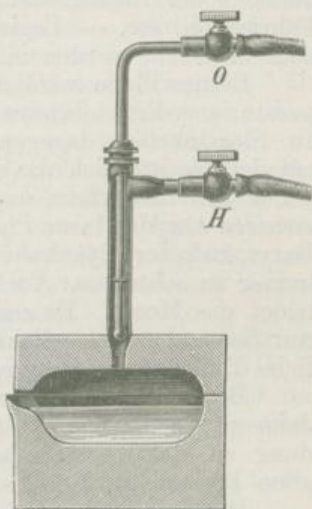
Dieses für den Chemiker in Folge seiner Beständigkeit gegen Agentien unentbehrliche Metall war in Südamerika schon frühzeitig in Form kleiner Körner aufgefunden worden, die man zugleich mit dem Goldsande durch Wasch- und Schlemmprocesse erhielt. Von seinen Eigenschaften kannte man freilich nur das hohe specifische Gewicht. Die Benennung „Platina“ ist ein Diminutiv des spanischen Wortes „plata“ = Silber. Nach Europa wurde das Platin um die Mitte des 18. Jahrhunderts gebracht. Nur selten findet es sich ganz rein, vielmehr sind meistens im „Platinerz“ neben 75–85 Proc. Platin auch die übrigen „Platinmetalle“ enthalten. Von diesen letzteren wurde 1803 noch das Palladium und Rhodium, 1804 Iridium und Osmium, und 1845 das Ruthenium entdeckt. Ausser den Platinmetallen enthält das Platinerz ferner Eisen (4–12 Proc.) und Kupfer. Seit 1823 entstammen die grössten Mengen des Platinerzes mehreren Districten des Urals, wo man es neuerdings auch auf primärer Lagerstätte in Olivin, zusammen

mit Chromeisenstein, aufgefunden hat; ausserdem trifft man es in Brasilien und in kleineren Mengen an zahlreichen anderen Orten.

Zur Reinigung des Platins löst man das Platinerz stets soweit als möglich in Königswasser auf und schlägt aus dieser Lösung durch Zusatz von Chlorammonium Platinsalmiak $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ nieder, bei dessen Glühen das Metall in Schwammform zurückbleibt. Diese Masse wird angefeuchtet, stark gepresst und in der Weissglühhitze ausgehämert; man erhält dann ein Blech, das man weiter verarbeiten kann. Die so hergestellten Tiegel und Gefässe sind für die Mineralanalyse von der grössten Bedeutung geworden; in den Schwefelsäurefabriken bedient man sich grosser Destillationsapparate aus Platin. Seit 1847 benutzt man das Knallgasgebläse zum Zusammenschmelzen grösserer Mengen Platin in massiven Tiegeln aus Kalk, bestehend aus zwei ausgehöhlten, aufeinander passenden Stücken, durch deren eine Oeffnung die Flamme eingeführt und gegen das Metall gerichtet wird, während durch eine zweite Oeffnung das Verbrennungsgas entweicht (Fig. 138); das so geschmolzene Platin wird dann in Formen gegossen. Das Platin enthält indessen gewöhnlich in Folge der Schwerlöslichkeit des Iridiumsalmiaks 1—2 Proc. Iridium, wodurch seine Widerstandsfähigkeit gegen Agentien aller Art jedoch nur erhöht wird. Nach dem Zusammenschmelzen dieses Rohplatins mit Blei und Ausziehen der granulirten Legirung mit verdünnter Salpetersäure erhält man einen Rückstand, aus welchem nur das Platin, nicht aber das krystallinisch gewordene Iridium durch Königswasser aufgenommen wird.

Das dichte Platin ist silber- bis zinnweiss, weicher als Kupfer, fast so dehnbar wie Silber und Gold und in Drahtform nahezu so fest wie Eisen. Für Wärme und Elektrizität hat es ein nur geringes Leitungsvermögen. Geschmolzen und wiedererstarrt zeigt es bei 18° das specif. Gew. 21.48. Es schmilzt bei etwa 1760° , etwas schwerer als Palladium, aber leichter wie die übrigen Platinmetalle; vor dem Schmelzen wird es bei heller Weissglut weich und schweisssbar, worauf die Herstellung von Platingefässen theilweise beruht. Das Platin krystallisirt in Würfeln, Octaedern und anderen Formen des regulären Systems, die man bisweilen auffindet und künstlich durch starkes Erhitzen des Metalls in einem indifferenten Gasstrom, der etwas Chlor mit sich führt, erzeugen kann. In der Glühhitze diffundirt Wasserstoff durch das Platin leicht hindurch, andere Gase dagegen kaum. — Das durch Erhitzen von Platinsalmiak erhaltene, feinertheilte, graue und glanzlose Platin nennt man Platinschwamm; noch feiner zertheiltes Platinschwarz oder Platinmohr resultirt bei Ausfällung des Metalls aus seinen Lösungen durch Zink sowie organische Substanzen. Beide Formen des Platins,

Fig. 138.



besonders das Platinschwarz, besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, Gase auf ihrer Oberfläche unter Wärmeentbindung zu condensiren, namentlich den Sauerstoff (etwa sein hundertfaches Volum) und Wasserstoff (etwa sein dreihundertfaches Volum); hierdurch befördern sie mitunter den Verlauf von Oxydationen sehr wesentlich, entziehen aber auch umgekehrt manchen leicht zersetzlichen Substanzen, wie Wasserstoffsuperoxyd, Ozon etc., Sauerstoff und wirken dergestalt reducirend. Fein zertheiltes Platin bewirkt daher auch häufig die Entzündung oder Vereinigung von Gasgemischen, wie von Sauerstoff und Wasserstoff (Anwendung im jetzt nicht mehr gebräuchlichen „Dübereiner'schen Feuerzeug“), von Sauerstoff und Schwefeldioxyd (Fabrication von Schwefelsäureanhydrid), von Sauerstoff und Kohlenoxyd (Kopfer'sche Methode der Elementaranalyse), von Sauerstoff und Alkohol (Essigsäure-Fabrication) etc. — Legirungen des Platins mit Silber und Palladium, oder mit Gold werden in der Zahntechnik verwendet.

Reines Platin wird durch Sauerstoff oder Wasser bei keiner Temperatur oxydirt; ebensowenig durch Schwefelsäure oder Salpetersäure. In Flüssigkeiten dagegen, welche wie das Königswasser, freies Chlor entwickeln, löst sich das Platin leicht zu Platinchlorid auf. Ausser von Chlor wird das Platin angegriffen von Metallen oder deren leicht reducirbaren Oxyden, von Phosphor, Arsen, von Alkalien, Schwefelalkalien, Baryt, Salpeter, Cyankalium, worauf bei der Benutzung von Platintiegeln immer zu achten ist. Auch durch russende oder schwefelhaltige Flammen leidet das Metall. Es empfiehlt sich seine Oberfläche durch Scheuern mit Seesand stets möglichst rein und glatt zu halten, da sich dann schädliche Einflüsse weniger geltend machen.

Bedauerlicher Weise ist neuerdings der Preis des Platins, dessen Jahresproduction ca. 3000 kg nicht übersteigt, in Folge starker Verwendung zu elektrotechnischen Zwecken, auf mehr als das Doppelte des alten Preises (ca. 700 Mark pro kg) gestiegen.

Platinmonoxyd, PtO , und Platindioxyd, PtO_2 , sind schwarze Pulver, die man durch vorsichtiges Erhitzen des Platinoxydulhydrats, $PtO_2 \cdot H_2O$, und Platinhydrats (Platinsäure), $PtO_4 \cdot H_4$, erhält. Die beiden letzteren entstehen durch Einwirkung von Alkalien auf die betreffenden Chloride und nachherigen Zusatz von Essigsäure. Das Platinoxydulhydrat $PtO_2 \cdot H_2O$ bildet einen rothbraunen, in Säuren (die Essigsäure ausgenommen) leicht löslichen Niederschlag; die aus ihm erhaltenen Salze, wie $PtSO_4$, sind wenig beständig. Das Platinoxydhydrat $PtO_4 \cdot H_4$, ein fast weisser Niederschlag, besitzt basische, aber zugleich auch schwach saure Eigenschaften, und gibt mit einigen Basen Platinat.

Platinchlorür, $PtCl_2$, entsteht beim Erhitzen von Platinschwamm in trockenem Chlorgas auf $240-250^\circ$, ebenso aus Platinchlorwasserstoff $PtCl_6 \cdot H_2$ bei 300° . Es ist ein graugrünes, in Wasser unlösliches, in concentrirter Salzsäure lösliches Pulver; bei stärkerem Erhitzen gibt es alles Chlor ab. Mit Kohlenoxyd vereinigt es sich zu Additionsproducten, wie $PtCl_2 \cdot CO$, $PtCl_2 \cdot 2CO$, $2PtCl_2 \cdot 3CO$. Die rothbraune Auflösung des Platinchlorürs in Salzsäure ist als eine solche von Platinochlorwasserstoff $PtCl_4 \cdot H_2$ zu betrachten; diese Säure und ihre Salze isolirt man am besten aus dem leicht zugänglichen, und aus Wasser gut krystallis-

renden Kaliumsalz PtCl_4K_2 , rubinrothen vierseitigen Prismen, die sich aus Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 , durch Reduction mit Kupferchlortür bilden.

Platinchlorid, Platintetrachlorid, PtCl_4 . Löst man Platin in Königswasser und dampft die salzsäurehaltige Lösung ein, so hinterbleibt ein gewöhnlich einfach als „Platinchlorid“ bezeichneter, braunrother krystallinischer Rückstand von zerfliesslichem Platinchlorwasserstoff, $\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Die Platinchlorwasserstoffsäure ist für die analytische und präparative Chemie von Bedeutung durch ihre in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslichen Salze mit K, Rb, Cs und NH_4 , z. B. Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 ; Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak, $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$, gelbe krystallinische Niederschläge, die aus heissem Wasser in Octaedern krystallisiren; das gelbe Thalliumplatinchlorid, PtCl_6Th_2 , ist in Wasser gleichfalls unlöslich. Sehr leicht lösen sich dagegen in Wasser und Alkohol das Natrium- und Lithiumsalz, ein Verhalten, das man zur Trennung der Alkalien verwerthet. Das Silbersalz, PtCl_6Ag_2 , spaltet beim Erwärmen Chlorsilber ab. Engt man die filtrirte Lösung über Schwefelsäure ein, so krystallisirt das Platinchlorid, $\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, in schönen, nicht zerfliesslichen, aber in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen aus, denen man beim Erwärmen jedoch nur $4\text{H}_2\text{O}$ ohne Zersetzung entziehen kann. Wasserfreies Platinchlorid PtCl_4 entsteht beim 15-stündigen Erhitzen von PtCl_6H_2 , unter Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff, auf 165° als sehr lösliche, jedoch nicht zerfliessliche Substanz.

Platincyantür, $\text{Pt}(\text{CN})_2$, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Platincyannerwasserstoff, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{H}_2 (= \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{CNH})$, je nach Umständen verschieden gefärbte, zerfliessliche und bei 140° zerfallende Krystalle. Diese Säure bildet Salze, deren Krystalle durch schönen Dichroismus ausgezeichnet sind (Gmelin).

Platincyankalium, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, u. a. aus PtCl_2 und 4CNK , gelbe rhombische Prismen mit blauem Flächenschimmer.

Platincyann magnesium, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$, prächtige, rothe quadratische Säulen, mit grünen metallglänzenden Seitenflächen und purpurvioletten oder blauen Endflächen.

Platincyannbaryum $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, monocline Krystalle, zeisiggrün in der Richtung der Hauptaxe, senkrecht dazu schwefelgelb mit blauviolettem Reflex.

Diese Salze nehmen leicht 2 Halogenatome auf und gehen in Verbindungen vom Typus des Platinchlorwasserstoffs über, z. B. $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2\text{K}_2$, woraus sich die entsprechenden Säuren, wie $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2\text{H}_2$, isoliren lassen.

Platinsulfür, PtS , und Platinsulfid, PtS_2 , bilden schwarze Niederschläge, welche sich in den Sulfiden der Alkalimetalle auflösen, indem rothgefärbte Sulfosalze entstehen.

Die Platinverbindungen haben in ganz entsprechender Weise wie die des Kobalts die Fähigkeit, sich mit Ammoniak in mehrfachen Verhältnissen zu einer langen Reihe von mehr oder weniger complicirten Substanzen zu vereinigen, welche man als Platinbasen oder deren Salze auffasst. Die erste derartige Verbindung, das Platosammoniumchlorid, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, wurde 1828 von Magnus aus Platinchlortür und

Ammoniak dargestellt. Aehnliche wohl charakterisirte Substanzen von theoretischem Interesse liefern auch die anderen Platinmetalle.

Seine Eigenschaften sowie die Niederschläge von Kaliumplatinchlorid und Ammoniumplatinchlorid machen das Platin sehr leicht kenntlich. Gewogen wird es stets in metallischem Zustande.

Gruppe VIIa. Mangangruppe.

Das Mangan zeichnet sich vor anderen, ihm in mancher Beziehung ähnlichen Metallen durch die Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen aus, die es mit Sauerstoff zu liefern vermag. Man kennt insbesondere Manganoxydul MnO , Manganoxyd Mn_2O_3 , Manganoxyduloxyd Mn_2O_5 , MnO , Mangansuperoxyd MnO_2 , Mangantrioxyd Mn_2O_3 , Uebermangansäureanhydrid Mn_2O_7 . Von den übrigen Elementen sind es nur die Halogene, die eine gleiche Anzahl von Oxydationsstufen liefern. Das in mehrfacher Hinsicht so verschiedene Verhalten des Mangans und der Halogene liess jedoch an eine Nebeneinanderstellung dieser Elemente kaum denken, bis durch die periodische Classification das Mangan geradezu in die Verticalgruppe der Halogene hineingestellt worden ist. Dadurch wurde man nun auf die Aehnlichkeit besonders der höchsten Oxydationsstufe des Mangans mit der entsprechenden des Chlors aufmerksam: in dem Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 , und in der Uebermangansäure, MnO_4H , ist das Mangan siebenwerthig gegenüber dem Sauerstoff, ganz wie das Chlor in der Ueberchlorsäure. Und wie die letztere sich aus dem Chlor unter geeigneten Bedingungen vorzugsweise bildet, hat auch das Mangan die ausgesprochene Tendenz, wenn möglich stets in die Form der Uebermangansäure oder in deren Salze überzugehen. Ferner sind diese letzteren, die Permanganate, isomorph mit den überchlorsauren Salzen oder Perchloraten. Wie die Ueberchlorsäure, gibt auch die Uebermangansäure ihren Sauerstoff leicht an oxydirbare Substanzen ab; es unterscheidet sich von dem Chlor das Mangan jedoch dadurch, dass es hierbei als basenbildendes Element in Gegenwart starker Säuren Manganoxydulsalze, wie MnSO_4 , liefert. Ueberhaupt wird die Uebereinstimmung des Mangans mit dem Chlor in den niederen Oxydationsstufen immer geringer und verschwindet unten, abgesehen von der gleichen typischen Formulirung der correspondirenden Verbindungen, fast ganz. Dagegen zeigt das Mangan in seinen Oxydul- und Oxydverbindungen, sowie in der Mangansäure vielfache Aehnlichkeit mit den beiden ihm benachbarten Elementen Chrom und Eisen, resp. deren entsprechenden Verbindungen.

Das System weist mehrere Lücken auf, indem man Elemente, die sich als Homologe an das Mangan anschliessen, bis jetzt nicht mit Sicherheit kennt. Vielleicht ist das Samarium (s. u.) dazu berufen, eine dieser Lücken auszufüllen; bei der geringen Kenntniss, die man bis jetzt von diesem Elemente hat, ist das jedoch bis jetzt noch völlig unsicher.

44. Mangan.

Mn = 54.94.

Der Braunstein, das Mangansuperoxyd, war schon im Alterthum bekannt, wurde aber stets mit dem Magneteisen verwechselt. Eine Untersuchung über den Braunstein, den Pott 1740 als eisenfrei erkannt hatte, veröffentlichte Scheele 1774, indem er nachwies, dass derselbe an brennbare Substanzen leicht Sauerstoff abgibt und ein eigenthümliches Metalloxyd enthalte, dessen Reduction bald darauf Gahn wirklich gelang (1807). Da man vielfach den Braunstein im Gegensatz zu der weissen Magnesia (Bittererde) als „schwarze Magnesia“ bezeichnet hatte, nannte man das neue Metall Manganesum, woraus später durch Abkürzung Mangan wurde. In Form von Verbindungen findet man dieses Element häufig.

Das verbreitetste und wichtigste Vorkommen des Mangans ist dasjenige als Braunstein oder Pyrolusit, MnO_2 ; ausserdem findet man noch andere Oxyde oder Oxydhydrate dieses Metalls, namentlich den Braunit, Mn_2O_3 , Manganit, $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und Hausmannit, Mn_3O_4 . Von weiteren Manganerzen sind besonders der Manganspath, MnCO_3 , und der Mangankies, MnS_2 , zu nennen. Endlich kennt man nicht nur verschiedene Mangankiesel oder Silicate des Mangans, sondern es tritt dieses Metall auch in zahlreichen Mineralien als Nebenbestandtheil auf, gewöhnlich zusammen mit Eisen, aber im Allgemeinen in viel geringerer Menge als letzteres; häufig zeigt es sich nur in Spuren als färbender Bestandtheil.

Die Oxyde lassen sich nur durch feinertheilte Kohle bei stärkster Weissglut zu Metall reduciren, indem man beispielsweise das reine Oxyduloxyd Mn_2O_3 (Dewille), zur Vermeidung von Kohlengas des Metalls, mit einer für die vollständige Reduction nicht ausreichenden Menge von Zuckerkohle unter einer Glasdecke und bei Anwesenheit von Kalk und Flussspath in einem Kalktiegel zusammenschmilzt; bequemer noch ist das Arbeiten im elektrischen Ofen. Aus Manganchlorür kann man das Metall durch Reduction mittelst Natriums, oder durch Elektrolyse abscheiden.

Das Mangan erscheint als grauweisses Metall mit röthlichem Schimmer; wenn es kohlehaltig ist, gleicht es dem Gusseisen. Je nach seiner Darstellung ist das Metall mehr oder weniger hart wie Stahl und besitzt auch ein wechselndes bis zu 8.0 ansteigendes specifisches Gewicht. Das Mangan ist spröde und lässt sich, obwohl nicht ganz leicht, pulverisiren. Seine Schmelztemperatur liegt bei etwa 1900° und bei etwas höherer Temperatur tritt Verflüchtigung ein. An feuchter Luft oxydirt sich das Mangan rasch, und entwickelt aus Wasser im Zustande feiner Zertheilung (besonders als elektrolytisch abgeschiedenes Pulver) den Wasserstoff mit grosser Energie. Von verdünnten Säuren, selbst von Essigsäure, wird das Metall leicht gelöst. Kohlenstoff- oder siliciumhaltiges Mangan zeigt sich bedeutend widerstandsfähiger und besitzt auch einen sehr grossen Grad von Härte.

Von Bedeutung für die Stahlindustrie sind die Legirungen des Mangans mit dem Eisen. Ein Gusseisen mit 10 bis 20 Proc. Mangan, das Spiegeleisen, wird aus einem Gemenge von Braunstein und Spath-eisenstein durch den Hochofenbetrieb gewonnen; das kohlenstoffreiche Gusseisen, welches über 25 Proc. Mangan enthält und nicht mehr magnetisch ist, bezeichnet man als Ferromangan und verwendet dasselbe beim Bessemerprocess.

Sauerstoffverbindungen des Mangans.

Das Mangan bildet mit dem Sauerstoff eine Reihe von Oxyden:

Manganoxydul oder Monoxyd, MnO .

Manganoxyd oder Sesquioxyd, Mn_2O_3 .

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 .

Mangansuperoxyd oder Dioxyd, MnO_2 .

Mangansäureanhydrid, MnO_3 .

Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 .

Verbindungen dieser Oxydationsstufen mit Wasser (Hydrate) und anderen Oxyden (Salze) sind gleichfalls bekannt.

Manganoxydul, MnO . Sehr selten in kleinen glänzend grünen regulären Krystallen als Manganosit vorkommend. Durch Glühen eines der höheren Oxyde in einem Strom von Wasserstoffgas oder Kohlenoxyd erhält man das Manganoxydul als grünes Pulver; wurde bei der Reduction in eine möglichst niedrige Temperatur innegehalten, so geht das Oxydul an der Luft leicht in braunrothes Mn_3O_4 über; durch starkes Glühen in einem chlorwasserstoffhaltigen Wasserstoffstrome erhält man es in luftbeständigen, smaragdgrünen regulären Octaedern.

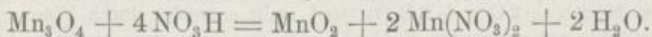
Manganoxydulhydrat, MnO_2H_2 , selten als Pyrochroit. Wird bei völligem Luftabschluss aus den Lösungen der Manganoxydulsalze als weisser flockiger Niederschlag gefällt. An der Luft geht derselbe rasch in braunes Oxydhydrat über und muss daher in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet werden; hierdurch erhält man ein Pulver, das an der Luft entzündet und (zuweilen auch spontan) zu Mn_3O_4 verglimmt. Das Manganoxydul und sein Hydrat sind starke Basen und liefern mit Säuren gut krystallisirende und beständige Salze.

Manganoxyd, Mn_2O_3 , findet sich mineralisch in kleinen, dunkelbraunen quadratischen Octaedern als Braunit, vom spec. Gew. 4.8, und wird am sichersten durch vorsichtiges Glühen der übrigen Manganoxyd im Sauerstoffstrome künstlich dargestellt.

Manganoxydhydrat, $\text{Mn}_2\text{O}_4\text{H}_2$, tritt als rhombisch krystallisirender oder derber Manganit (spec. Gew. 4.4) auf, der auf unglasirten Thonplatten einen braunen Strich gibt (der sehr ähnliche Braunstein liefert einen schwarzen Strich). Durch Oxydation des frischgefallten Oxydulhydrats an der Luft entsteht es als dunkelbraunes Pulver, das sich als schwache Base erweist und mit Säuren unbeständige Salze gibt.

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 , findet sich als Hausmannit in eisenschwarzen, metallglänzenden Quadratoctaedern oder körnigen Aggregaten. Entsteht bei sehr starker Glühhitze aus dem Oxyd Mn_2O_3 , wie auch aus allen übrigen Oxyden und Hydraten des Mangans beim

heftigen Glühen an der Luft, als braunrothes, beim Erhitzen schwarz werdendes Pulver vom spec. Gew. 4.8; aus Mn_2O_3 oder MnO_2 erhält man es bei der stärksten Weissglut in der regulären Octaederform, wie sie das Magneteisenerz auch aufweist. Bei tieferen Temperaturen dargestelltes Mn_3O_4 , sowie auf nassem Wege gewonnenes wasserhaltiges Oxyduloxyd, lösen sich in der Kälte in concentrirten Säuren unter Bildung von Manganoxydul- neben Oxydsalz, wonach man das Oxyduloxyd als eine salzhaltige Verbindung $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$ auffassen könnte. Durch kochende verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird dagegen Mn_3O_4 , der Mennige entsprechend und sich wie $\text{MnO}_2 \cdot 2 \text{MnO}$ verhaltend, in Oxydulsalz und Mangansuperoxyd resp. -hydrat gespalten:



Mangansuperoxyd, Mangandioxyd, MnO_2 . Als hauptsächlichstes und für die Praxis wichtigstes Manganerz erscheint der Pyrolusit (spec. Gew. 5.0) oder Braunstein, in dunkel stahlgrauen, säulenförmigen rhombischen Krystallen oder in faserigen und derben Massen. Künstlich kann man das Superoxyd gewinnen, indem man salpetersaures Manganoxydul einen Tag lang auf 160° erhitzt; es bildet sich so in der gleichfalls rhombischen, aber vom Pyrolusit abweichenden Krystallform des Polianits. Manganocarbonat MnCO_3 , geht beim Erhitzen an der Luft auf 300° in oxydulhaltiges Mangansuperoxyd über; behandelt man dieses Gemenge mit kalter verdünnter Salzsäure, so bleibt das Superoxyd ungelöst. Beim Glühen liefert das Mangansuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zuerst Sesquioxyd Mn_2O_3 ; bei fortgesetztem schärferen Glühen Oxyduloxyd Mn_2O_4 (vgl. S. 11). Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure liefert das Superoxyd Mangansulfat und Sauerstoff: $\text{MnO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Mit kalter Salzsäure erhält man eine tief braune Lösung von Mangansuperechlorid, MnCl_4 , das schon beim gelinden Erwärmen in Manganchlorür MnCl_2 und freies Chlor Cl_2 zerfällt (Darstellung des letzteren, S. 135). Aus der stark sauren Manganchlorürlösung erhält man nach dem Verfahren von Weldon, durch Einleiten von Luft bei 55° in die vermittelst Kalkstein neutralisirte und dann mit Kalkmilch versetzte Lösung, unter leicht erfolgender Oxydation des zunächst gebildeten Manganoxydulhydrats $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($2 \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2 \text{MnO}_2 \cdot \text{CaO} + 3 \text{H}_2\text{O}$) den zur Chlorentwicklung aufs neue tauglichen „Weldonschlamm“, ein salzartiges Calciummanganit $2 \text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ (S. 419). Wie aus der Existenz derartiger Manganite hervorgeht, zeigt das Mangansuperoxyd, ähnlich dem Bleisuperoxyd, je nach Umständen das Verhalten einer schwachen Base oder einer schwachen Säure. — Es sind mehrere Oxydhydrate ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. s. w.) des Mangansuperoxyds bekannt, jedoch nur schwierig rein darstellbar. Dieselben entstehen u. a. bei Einwirkung von Chlor oder Brom, sowie von Hypochloriten auf Manganoxydulsalze bei Gegenwart von Alkali, oder beim Zusatz von Wasser zu einer Mischung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, und bilden schwarze Pulver, welche Basen gegenüber das Verhalten von schwachen Säuren zeigen. In ähnlicher Weise wie für die Gewinnung von Chlor benutzt man den Braunstein auch für diejenige von Brom und Jod, ausserdem

zum Entfärben oder Färben des Glases und der Thonwaaren, in der Eisenindustrie und zur Darstellung des Chamäleons.

Da der Werth des natürlichen — meist unreinen und wasserhaltigen — Braunsteins für die Chlorentwicklung etc. vom Gehalt an Mangansuperoxyd abhängt, hat man verschiedene Methoden zur Bestimmung des letzteren ausgearbeitet. Man treibt z. B. aus der Mischung einer abgewogenen Braunsteinprobe mit reiner rauchender Salzsäure durch Erwärmen alles Chlor aus, absorbiert dasselbe durch eine Jodkaliumlösung ($\text{Cl}_2 + 2\text{KJ} = \text{J}_2 + 2\text{KCl}$) und bestimmt die abgeschiedene, dem Chlor äquivalente Jodmenge durch Titiren mit einer genau eingestellten Lösung von unterschwefligsaurem Natron ($\text{J}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 2\text{NaJ} + \text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2$), wobei die Bläuung von Stärkekleister als Indicator benutzt wird. Oder: man bringt die abgewogene Braunsteinprobe mit verdünnter Schwefelsäure und überschüssiger Oxalsäure zusammen ($\text{MnO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{MnSO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), und stellt entweder durch Wägung die Quantität des gasförmig entweichenden Kohlendioxyds fest, oder man ermittelt durch Fertigtitiren mit Chamäleon MnO_4K den unverändert gebliebenen Antheil der Oxalsäure (von welcher man anfänglich ein genau abgemessenes Quantum zugefügt hat). Oder: man löst eine gewogene Menge Eisendraht in verdünnter warmer Schwefelsäure und setzt zu dieser frisch bereiteten Lösung von FeSO_4 die feingepulverte, abgewogene Braunsteinprobe zu, worauf ein Theil des Eisenvitriols zu schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt wird; nachdem man schliesslich die Menge des unangegriffenen Eisenvitriols durch Fertigtitiren mit Chamäleon bestimmt hat, ersieht man aus der Differenz die Menge des durch den Braunstein oxydirten Eisenvitriols und somit auch den Werth des Braunsteins selbst.

Mangantrioxyd, Mangansäureanhydrid, MnO_3 . Bildet nach neueren Angaben eine dunkelrothe Masse, die bei 50° verdampft und deren Dämpfe stark zum Husten reizen. Die hellrothe wässrige Lösung enthält freie Mangansäure MnO_4H_2 , welche unter Abscheidung von Dioxyd und Sauerstoff bald in eine dunkelrothe Lösung von Dimangansäure $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{H}_2$ übergeht. Die Dämpfe des Mangantrioxyds lösen sich in wässrigen Alkalien mit der grünen Farbe der mangansauren Salze oder Manganate (MnO_4K_2 etc.).

Manganheptoxyd, Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 , bildet sich als dunkelrothbraunes, cantharidenglänzendes Oel, wenn man Kaliumpermanganat in kleinen Mengen in gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure einträgt. Das Manganheptoxyd ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim raschen Erwärmen äusserst lebhaft in Dioxyd und Sauerstoff; es wirkt als energisches Oxydationsmittel und entzündet viele organische Substanzen. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung zu Uebermangansäure MnO_4H auf. Die im auffallenden Lichte carmoisinrothe, im durchscheinenden violette Lösung dieser letzteren erhält man auch durch Zersetzung eines Permanganats vermittelt einer starken Säure, z. B. des Barytsalzes mit der gerade nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure; ferner durch Erwärmen eines Manganoxydulsalzes mit Salpetersäure und überschüssigem Bleisuperoxyd (empfindliche Reaction auf Mangan). Die Lösungen der Uebermangansäure und der übermangansauren Salze wirken stark oxydirend.

Halogenverbindungen des Mangans.

Manganofluorid, MnFl_2 , aus MnCO_3 und Flusssäure, in rosafarbenen Krystallen, die sich unzersetzt glühen lassen.

Manganfluorid, $\text{Mn}_2\text{F}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, unbeständige rothe Prismen.

Manganfluorwasserstoff, MnF_6H_2 , erhält man aus MnO_2 und F_2H_2 in brauner Lösung; stark oxydirend. Gibt Doppelsalze.

Manganochlorid, Manganchlorür, MnCl_2 , entsteht wasserfrei beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Manganocarbonat, oder die Oxyde, oder metallisches Mangan; aus letzterem auch mit Chlorgas und ebenso aus dem Manganoxydul nach dem Vermischen mit Kohle. Blassrothe, zerfliessliche Krystallmasse, die beim Erhitzen schmilzt und sich in einem Chlorwasserstoffstrome bei Rothglut verflüchtigt. Wasserhaltiges Chlorür, $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, erhält man beim Auflösen derselben Körper in wässriger Salzsäure und Eindampfen zur Krystallisation in blassrothen monoclinen Prismen oder Tafeln, die zerfliesslich sind und sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen. $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, regulär krystallisirendes Doppelsalz, dessen Lösung mit Ammoniak keinen Niederschlag gibt, und das beim Erhitzen wasserfreies Chlorür hinterlässt.

Manganchlorid, Mn_2Cl_6 , in der zersetzlichen braunen Lösung des Manganoxydhydrats in kalter Salzsäure. Beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Manganchlörürlösung scheidet sich eine unbeständige gelbe Krystallmasse aus.

Mangantetrachlorid, MnCl_4 , ist in der braunen Lösung enthalten, die sich beim Uebergiessen von Braunstein mit wässriger Salzsäure bildet, und sich leicht unter Chlorentwicklung zersetzt ($\text{MnCl}_4 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$). Ueberschichtet man Mangansuperoxyd mit wasserfreiem Aether und leitet ClH ein, so erhält man eine blaue ätherische Lösung des Tetrachlorids.

Manganperoxychlorid, MnO_3Cl , scheint sich als gelbes Gas zu entwickeln, welches sich in einer Kältemischung zu einer braungrünen Flüssigkeit verdichtet, wenn man zu einer Mischung von Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure langsam geschmolzenes Kochsalz hinzufügt. Es besitzt einen äusserst angreifenden, an die Oxyde des Chlors erinnernden Geruch und explodirt beim Erhitzen. Das Manganperoxyfluorid, MnO_3F , bildet ein grüngelbes Gas.

Die Brom- und Jodverbindungen des Mangans gleichen durchaus den vorstehenden.

Manganoxydul- oder Manganosalze.

Die nahezu farblosen oder blassrothen Manganoxydulsalze lösen sich in Wasser auf, ausgenommen einige wie das Phosphat, Carbonat, Oxalat. In ihrer Krystallform, ihrem Wassergehalt und der Zusammensetzung vieler Doppelsalze sind sie den entsprechenden Salzen der Magnesiagruppe sehr ähnlich (isomorph). Durch Salpetersäure werden sie nicht (wie die Eisenoxydulsalze) oxydirt. Auch das Manganchlorür MnCl_2 (s. o.) gehört hierher.

Manganonitrat, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, schwer krystallisirendes, zerfliessliches Salz, das sich leicht unter Selbstoxydation zersetzt.

Manganocarbonat, MnCO_3 . Findet sich als Manganspath in glänzenden, hellrothen, rhomboedrischen Krystallen und in derben Massen, die in der Regel noch eisen-, magnesium- und calciumhaltig sind. Aus

Manganoxydullösungen erhält man das Carbonat durch Fällung mit kohlensaurem Natron als weisses, wasserhaltiges Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich beständig ist. Beim Erhitzen auf 300° geht es dagegen unter Sauerstoffaufnahme in MnO_2 über.

Manganosulfat, MnSO_4 , wird am einfachsten gewonnen, indem man Braunstein mit Schwefelsäure auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher der gleichzeitig gebildete Eisenvitriol bereits wieder zerstört wird. Man zieht mit Wasser aus und bringt die Lösung durch Einengen zur Krystallisation. Unter einer Temperatur von 6° erhält man hellrothe, monocline, mit dem Eisenvitriol isomorphe Krystalle, $\text{MnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$; zwischen 6° und 20° triline Krystalle, $\text{MnSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, die mit dem Kupfervitriol isomorph sind; und zwischen 20° und 30° fast farblose sechsseitige, rhombische Prismen, $\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Das Manganosulfat löst sich sehr leicht in Wasser, jedoch nicht in absolutem Alkohol auf; die Löslichkeit des Salzes nimmt von 0° bis 55° zu, dagegen oberhalb dieser Temperatur, unter Abscheidung des Salzes $\text{MnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ wieder ab. — Mit Kalium- und Ammoniumsulfat erhält man monocline, schön krystallisirende Doppelsalze z. B. $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, isomorph mit den entsprechenden Doppelsalzen des Kobalts, Nickels, Magnesiums, Zinks etc.

Manganoxyd- oder Manganisalze.

Dieselben krystallisiren theilweise nur schwierig aus ihren dunkelbraunen Lösungen, sind unbeständig und geben unter Bildung von beständigen Oxydulsalzen leicht Sauerstoff ab; durch viel Wasser und Säuren werden sie zerlegt.

Manganisulfat, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, wird durch Erhitzen von reinem Dioxyd mit concentrirter Schwefelsäure auf 138° erhalten. Dunkelgrünes Pulver, welches sich bei 160° unter Sauerstoffabgabe in Manganosulfat umwandelt und an der Luft zu einer violetten Flüssigkeit zerfliesst, die auf Wasserzusatz Manganoxydhydrat ausscheidet. Setzt man zu der sauren Lösung dieses Salzes Kaliumsulfat zu und dampft stark ein, so erhält man in dunkelvioletten Reguläroctaedern den Manganalaun, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, der durch viel Wasser unter Bildung von Manganoxydhydrat zersetzt wird.

Mangandioxydsalze.

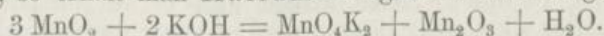
Das Mangandioxyd erweist sich je nach Umständen als schwache Base oder schwache Säure. Es bildet einige dem Mangantetrachlorid entsprechende Salze, wie z. B. Mangandisulfat, $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, das man nach Frémy aus Kaliumpermanganat mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure in der Kälte als eine gelbe Lösung erhalten soll. Derartige Verbindungen konnten jedoch noch nicht isolirt werden.

Einige Manganite [z. B. Psilomelan oder Hartmanganerz, $2 \text{MnO}_2 \cdot (\text{Mn, Ba, K}_2)\text{O}$] kommen natürlich vor; künstlich werden sie auf verschiedene Weise erhalten. Durch Einblasen von Luft bei 55° verwandeln sich Manganoxydul- und Oxydhydrat bei Gegenwart von

Kalk oder Magnesia leicht in Manganite wie $2 \text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ („Weldon-schlamm“ s. o.). Zahlreiche zum Theil krystallinische Manganite entsprechen der Formel $5 \text{MnO}_2 \cdot \text{R}^{\text{II}}\text{O}$. Ein Manganomanganit Mn_3O_4 bildet gelbe, glänzende Krystallblättchen.

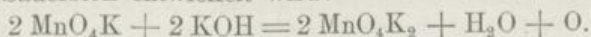
Mangansaure Salze oder Manganate.

Schmilzt man gleiche Theile fein gepulvertes Mangansuperoxyd und Kalihydrat, so erhält man Kaliummanganat und Manganoxyd:



Die Oxydation ist vollständiger, wenn man der Schmelze Kaliumchlorat oder Nitrat zusetzt, oder bei Luftzutritt glüht; man löst die dunkelgrüne Masse in wenig Wasser und erhält beim Eindunsten der Lösung im luftverdünnten Raume grünschwarze, metallglänzende rhombische Prismen MnO_4K_2 , isomorph mit Kaliumsulfat und Kaliumchromat.

Kaliummanganat bildet sich auch, wenn man eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat und Kalihydrat solange zum Sieden erhitzt, als Sauerstoff entwickelt wird:



Beim Erkalten scheidet sich das Kaliummanganat krystallinisch aus, und kann durch Umkrystallisiren aus verdünnter Kalilauge im luftverdünnten Raume gereinigt werden.

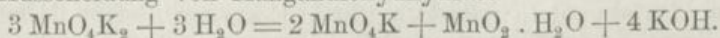
Kaliummanganat, MnO_4K_2 , schwarzgrüne rhombische Krystalle.

Baryummanganat, MnO_4Ba , smaragdgrünes, mikrokrySTALLINISCHES unlösliches Pulver.

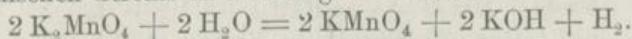
Die intensive blaugrüne Färbung der Alkalimanganate macht deren Entstehen zu einer der empfindlichsten qualitativen Reactionen auf Mangan.

Uebermangansaure Salze oder Permanganate.

Die schön krystallisirenden Permanganate, isomorph mit den Perchloraten, lösen sich in Wasser mit purpurrother Farbe mehr oder weniger leicht. Sie bilden sich beim Zersetzen der Manganate durch Wasser, unter Ausscheidung von Mangandioxydhydrat:



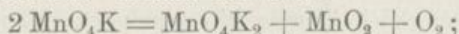
Eine ähnliche Zerlegung findet durch verdünnte Säuren, auch durch Chlor statt. Im Grossen löst man zur Kaliumpermanganatdarstellung die rohe Kaliummanganatschmelze (s. o.) in Wasser und leitet Kohlendioxyd ein. Manganate, in einem zweizelligen Bade mit poröser Scheidewand bei der Anode aufgelöst, gehen auch durch die oxydirende Wirkung des galvanischen Stroms in Permanganate über:



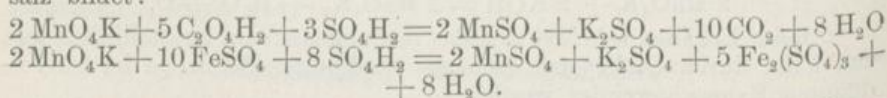
Elektrolysiert man Kalilauge mit metallischem Mangan als Anode, so geht das Metall als Kaliumpermanganat in Lösung.

Der auffallende Farbenwechsel, welchen die grüne Lösung des Kaliummanganats in blau, violett und purpurroth erleidet, veranlasste Scheele zur Aufstellung des Namens „Chamaeleon minerale“

für dasselbe; der Name Chamaeleon wird jedoch auch für das Kaliumpermanganat benutzt, welches in Folge der entgegengesetzten Umwandlung (s. o.) seine dunkelpurpurrothe Farbe in grün umändert. Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man das in 15 bis 16 Theilen kalten Wassers lösliche **Kaliumpermanganat**, MnO_4K , rein in schwarzrothen, metallglänzenden rhombischen Prismen, die mit Kaliumperchlorat, ClO_4K , isomorph sind. Bei 240° zerfällt das Salz:



mit Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohle gibt es verpuffende Gemische. In concentrirter alkalischer Lösung wird es schon durch Kochen reducirt (s. o.), in verdünnter erleidet es diese Umwandlung dagegen nur in Anwesenheit oxydirbarer organischer Substanzen. Durch freien Wasserstoff, ferner durch Ammoniak, Phosphor- und Arsenwasserstoff wird die Kaliumpermanganatlösung in braunes Oxydhydrat, das sich abscheidet, übergeführt; dasselbe wird auch durch manche oxydierbare Kohlenstoffverbindungen, z. B. Oxalsäure, ausgeschieden. Oxydirt man mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, z. B. in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, so wird die Lösung farblos, indem sich Manganoxydulsalz bildet:

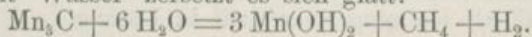


Auf der leichten Reducirbarkeit des Permanganats nach diesen Gleichungen beruht seine Anwendung zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und der Oxalsäure; man lässt dabei die dunkelrothe Lösung aus einer Bürette zu der zu bestimmenden, in verdünnter Schwefelsäure gelösten Substanz zufließen und erkennt das Ende der Reaction an der bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit beim geringsten Ueberschuss des Kaliumpermanganats. Seine oxydirenden Eigenschaften machen das Salz zu einem guten Desinfectionsmittel.

Mangansulfid (Schwefelmangan), MnS .

Dasselbe findet sich bisweilen als Manganblende in dunkel stahlgrauen Würfeln und Octaedern oder in krystallinischen Massen vom specif. Gew. 4. Aus Manganoxydulsalzlösungen fällt mit Schwefelammonium fleischrothes, wasserhaltiges Schwefelmangan, das sich an der Luft sehr bald oxydirt und in Säuren, selbst in Essigsäure, leicht löslich ist. Ein etwas wasserärmeres grünes Schwefelmangan fällt namentlich mit überschüssigem Schwefelammonium in der Hitze aus. Mangandisulfid, MnS_2 , kommt mineralisch als regulär krystallisirender Hauerit vor.

Mangancarbid, Mn_3C . Dieses Carbid wird bei der Temperatur des elektrischen Ofens aus Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 und Zuckerkohle gewonnen; mit Wasser zersetzt es sich glatt:



Für den qualitativen Nachweis des Mangans ist zu bemerken, dass alle höheren Oxyde desselben beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung in Manganchlorür MnCl_2 übergehen; aus dessen durch Ammoniak völlig neutrali-

sirter Lösung fällt durch schwach gelbes Schwefelammonium das charakteristische Mangansulfid nieder. Von besonderer Empfindlichkeit sind die Reactionen auf Mangan durch Ueberführung in mangansaures Alkali (Schmelze auf dem Platinblech) oder in Permanganat (mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure, s. o.). Die Gewichtsbestimmung geschieht in der Form von Oxyduloxyd, Mangansulfür, Mangansulfat oder Pyrophosphat; ferner durch Titration.

45. Samarium.

Sa = 150.

Die Stellung dieses Elements im periodischen System, sowie seine chemische Individualität überhaupt sind noch ganz unsicher; sein Atomgewicht würde es, wenn richtig bestimmt, in die Gruppe des Mangans einreihen. Das durch mühsame Operationen aus den Erden des Orthits und Thorits abscheidbare Samariumoxyd, Sa_2O_3 , ist ein weisses, kaum gelbliches Pulver, das von Säuren leicht unter Bildung gelber Lösungen aufgenommen wird; das weisse Hydrat ist gelatinös und in Alkalien unlöslich. Die Salze haben einen süssen adstringirenden Geschmack. $\text{SaCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, tafelförmige, zerfliessliche Krystalle. $\text{Sa}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, blassgelbe, sehr lösliche Prismen. $\text{Sa}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, wohlentwickelte, glänzende Krystalle, nicht leicht löslich. Samariumperoxyd, $\text{Sa}_4\text{O}_9(?)$, aus den Salzlösungen durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, als gelatinöser leicht Sauerstoff abgebender Niederschlag.

Gruppe VIa. Chromgruppe.

Wie das Mangan als metallisches, basenbildendes Element sich der Gruppe der Halogene anschliesst, hat man auch für die Sauerstoff- und Schwefelgruppe eine Untergruppe von Elementen vorwiegend metallischen Charakters: (Chrom—Molybdän—Wolfram—Uran). Die Aehnlichkeit dieser Elemente mit (Schwefel—Selen—Tellur) tritt wiederum deutlich in den höchsten Sauerstoffverbindungen hervor. Man kennt für die Glieder der Chromgruppe dem Schwefeltrioxyd SO_3 entsprechende Oxyde CrO_3 , MoO_3 , WO_3 und UO_3 , sowie Hydrate von der Form der Schwefelsäure SO_4H_2 und Salze, die den schwefelsauren Salzen gleich zusammengesetzt und mit denselben isomorph sind. Die „Sechswerthigkeit“ gegen Sauerstoff und Chlor zeigt sich für die Chrommetalle auch in den Oxychloriden: dem Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 correspondiren Chromoxychlorid CrO_2Cl_2 , ferner MoO_2Cl_2 und MoOCl_4 , WOCl_4 . Das Wolframhexachlorid, WCl_6 , geht unzersetzt in den gasförmigen Aggregatzustand über, zerfällt jedoch bei Ueberhitzung des Dampfs in WCl_5 und Cl . Molybdän und Uran vermögen dagegen nur Pentachloride, MoCl_5 und UCl_5 zu bilden; UCl_5 ist zudem sehr unbeständig.

Während die Elemente der Schwefelgruppe auch die schwach sauren Oxyde SO_2 , SeO_2 und TeO_2 bilden, hat man in den entsprechenden Oxyden der Chromgruppe CrO_2 , MoO_2 , WO_2 Substanzen von indifferentem, weder basischem noch saurem Verhalten.

In den niederen Oxydations- und Chlorationsstufen wird die Uebereinstimmung der Schwefelgruppe und Chromgruppe noch geringer, sobald man Substanzen von typisch ähnlicher Zusammensetzung vergleicht. Die tieferen Oxyde des Chroms bilden dagegen Salze, welche grosse Aehnlichkeit mit denjenigen des Mangans, Eisens und Aluminiums aufweisen. Für Molybdän und Wolfram kennt man die entsprechenden Salze mit Oxy Säuren nicht; diese beiden Elemente erscheinen vorzugsweise sechswerthig.

Von allen bekannten Elementen besitzt Uran das höchste Atomgewicht; neben Thorium einziger Repräsentant einer sonst noch völlig unbekannten Periode weist es in mehrfacher Hinsicht ganz eigenthümliche Verbindungsverhältnisse auf; insbesondere hat man ein freilich sehr unbeständiges Urantetroxyd UO_4 .

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum
Chrom	52.14	6.8	oberhalb 2000°	7.7
Molybdän . .	96.03	9.1	sehr hoch	10.5
Wolfram . . .	184.1	19.13	sehr hoch	9.6
Uran	239.4	18.7	ca. 1500	12.8

46. Chrom.

$\text{Cr} = 52.14$.

Das Chrom tritt nur in Verbindungen auf und wurde 1797 von Vauquelin in einem sibirischen Mineral, dem Rothbleierz, CrO_4Pb , entdeckt; seinen Namen erhielt es von der starken Färbung seiner Verbindungen ($\chi\rho\omega\mu\alpha$ die Farbe). Ausser dem Metalle selbst beobachtete der genannte Chemiker noch die Existenz des grünen Chromoxyds Cr_2O_3 und der Chromsäure CrO_3 und wies bald darauf das Chrom als färbende Substanz im Smaragd und im Spinell nach. Im Chromeisenstein, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Fe}$, dem Hauptausgangsmaterial für die übrigen Verbindungen des Chroms, wurde das Element bereits 1799 wahrgenommen. Obwohl das Chrom noch in manchen Eisenerzen, und spurenweise im Serpentin, in Glimmern und Chloriten, die grüne Färbung besitzen, vorkommt, gehört es doch zu den in der Natur weniger verbreiteten Grundstoffen.

Das Metall kann man in verschiedenartiger Weise, obwohl nicht ganz leicht, darstellen. Aus Chromchlorid, Cr_2Cl_6 , erhält man Chrom, wenn man bei Rothglut in einem Wasserstoffstrome Natriumdampf über ersteres leitet. Ferner bekommt man Chrom dadurch, dass man ein Gemenge von 1 Thl. violetterm Chromchlorid und 2 Thln. geschmolzenem Chlorkalium-Chlornatrium in einen hessischen Tiegel fest eindrückt, mit 2 Thln. Zink und schliesslich mit einer stärkeren Lage von Chlorkalium überschichtet und das Ganze so zum Glühen erhitzt, dass möglichst wenig vom Zink verbrennt; dem

entstandenen Metall entzieht man das Zink mit verdünnter Salpetersäure, wobei das Chrom in hellen kleinen Rhomboëdern zurückbleibt. Aus Chromoxyd, Cr_2O_3 , erhält man es durch sehr starkes Glühen mit Kohle. Im elektrischen Schmelzofen bekommt man durch Reduction von Chromoxyd mittels Kohle ein kohlehaltiges Rohchrom, das man zur Reinigung im Voltabogen umschmilzt. Elektrolyse von Chromalkalichlorid, mit technischem Chrom als Anode, wurde vorgeschlagen.

Das **Chrom** bildet ein glänzendes, hellgraues Krystallpulver oder nahezu weisse, kleine Rhomboëder vom specif. Gew. 6.8; es schmilzt erst im elektrischen Ofen und erstarrt dann zu einer glänzenden, stahlgrauen, politurfähigen Masse. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt Chrom sich nur langsam, in Sauerstoff verbrennt es mit hellem Licht; durch Eintragen in schmelzendes Kaliumchlorat oder in Salpeter erhält man chromsaures Kali, CrO_4K_2 . Alkalien lösen es leicht bei Gegenwart von Kaliumchlorat oder Salpeter. Durch Salpetersäure wird es nicht angegriffen. In erwärmter verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich das Chrom rasch unter Wasserstoffbildung auf; beim Erhitzen in Chlorgas gibt es violettes Chromchlorid.

Ein Zusatz von Chrom macht Metalle und Metalllegirungen erheblich widerstandsfähiger gegen hohe Temperaturen und gegen die meisten chemischen Agentien; Chromlegirungen werden daher zur Herstellung von Geräthen und Apparaten neuerdings häufiger benutzt.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

Chromoxydul, CrO , ist wasserfrei nicht bekannt; Chromoxydulhydrat, CrO_2H_2 , erhält man aus sauerstofffreien Chromchlorurlösungen durch Zusatz von Kalilauge als gelben Niederschlag, der bei Luftabschluss getrocknet und erhitzt unter Entbindung von Wasser und Wasserstoff in das Sesquioxyd übergeht ($2\text{CrO}_2\text{H}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$).

Chromoxyd, Chromsesquioxyd, Cr_2O_3 , bildet sich beim Glühen der verschiedenen Oxydationsstufen des Chroms, beispielsweise aus Trioxyd: $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$, sowie aus Chromoxydhydrat; ferner aus chromsauren Salzen mit flüchtiger Basis oder auch aus solchen mit fixen Alkalien nach Schwefelzusatz. Das amorphe, grüne Oxyd erstarrt, im Gebläsefeuer geschmolzen, zu einer grünscharzen, metallglänzenden und sehr harten Krystallmasse; in dunklen hexagonalen Kryställchen vom spec. Gew. 5.61 erhält man es beim Durchleiten der Dämpfe von Chromoxychlorid durch eine glühende Röhre. Das amorphe Chromoxyd löst sich leicht in Säuren, während das stark gegläutete darin fast ganz unlöslich ist, und erst durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Zusammenschmelzen mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen wird. Silicate, sowohl natürliche (s. o.) als auch die künstlichen Glasflüsse, werden durch Chromoxyd schön grün gefärbt. Chromoxydhydrat $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$: ist die Zusammensetzung des hellblauen Niederschlags, der durch Ammoniak in alkalifreien Chromoxydsalzlösungen entsteht, nach dem Trocknen über Schwefelsäure. Derselbe geht im Vacuum fast ganz in $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{H}_6$ über, und beim Erwärmen in einem Wasserstoffstrom auf 220° in $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$; beim stärkeren Erhitzen bildet sich unter plötzlichem Erglühen in Säuren schwer lösliches Chromoxyd Cr_2O_3 .

Eine früher für Bedrucken von Papier und Stoffen sehr viel benutzte Farbe ist „Guignet's Grün,“ ein kleine Mengen Borsäure enthaltendes Chromoxydhydrat $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (durch Erhitzen von Kaliumdichromat und Borsäure, sowie nachheriges Auslaugen dargestellt). Das durch fixe Alkalien gefällte Chromoxydhydrat, sowie der beim Kochen der alkalischen Lösung ausgeschiedene Niederschlag enthalten chemisch gebundenes Alkali, welches mit Wasser nicht ausgewaschen werden kann. Ueberhaupt verhält sich das Chromoxyd Basen gegenüber wie ein schwaches Säureanhydrid und bildet die Chromite; ein solches ist das Chromoxyduloxyd, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}$, welches durch Elektrolyse von chromchloridhaltigem Chromchlorür bei geringer Stromdichtigkeit ausfällt. Ein derartiges Chromit ist auch der Chromeisenstein, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ (s. u.). Zahlreich und gut charakterisirt sind ausserdem die Chromoxydsalze, die häufig sowohl wasserhaltig und krystallisirbar, wie auch wasserfrei und dann nicht löslich auftreten (s. u. CrCl_3 , $\text{Cr}_2[\text{SO}_4]_3$).

Chromsäureanhydrid, Chromtrioxyd, CrO_3 . Durch Schmelzen von Chromoxyd mit Alkalien an der Luft, oder in Gegenwart von Kaliumchlorat oder Salpeter resultirt eine gelbe, wasserlösliche Schmelze, die chromsaures Alkali enthält, z. B. CrO_4K_2 ; die gelbe Lösung wird durch Ansäuren roth und enthält dann sogenanntes saures chromsaures Kali oder Kaliumbichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ($2\text{CrO}_4\text{K}_2 + 2\text{H} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$); versetzt man eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes (s. u.) mit dem anderthalbfachen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten der heiss gewordenen Mischung Chromtrioxyd in rothen Prismen aus, die man durch Absaugen und Aufstreichen auf poröse Platten sowie Digeriren mit sehr starker Salpetersäure von der Mutterlauge befreit.

Die scharlachrothen rhombischen Krystalle des Chromsäureanhydrids schmelzen unzersetzt bei 190° und gehen bei ca. 250° unter Sauerstoffabgabe in das Oxyd Cr_2O_3 über. Beim starken Abkühlen der bei 100° gesättigten wässrigen Lösung des Anhydrids scheidet sich Chromsäure, CrO_4H_2 , in rothen zerfliesslichen Kryställchen aus. Die wässrige Lösung des Chromtrioxyds wird wegen der Leichtigkeit, womit das Trioxyd Sauerstoff an alle oxydirbaren Körper abgibt, besonders beim Arbeiten mit organischen Substanzen, häufig zu Oxydationen verwendet; dazu benutzt man vielfach auch eine Oxydationsmischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die sog. Chromsäuremischung, durch deren Reduction dann immer, neben dem Oxydationsproduct, Chromalaun (s. u.) entsteht:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 4\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \text{ (Aceton)} = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \\ + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2.$$

Beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol geht Chromsäureanhydrid unter Verpuffung in grünes Chromoxyd über; in absolutem Aether löst es sich dagegen unzersetzt. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure geht CrO_3 unter Sauerstoffentwicklung in Chromisulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ über, mit Salzsäure unter Chlorabgabe in Chromichlorid Cr_2Cl_6 . Durch theilweise Reduction der Chromsäure erhält man als braune Pulver mehrere nur wenig untersuchte Oxyde, die scharf getrocknet annähernd die Formel (CrO_2) haben und die man Chromsuperoxyde nennt. Man kann

dieselben indessen als Chromoxydsalze der Chromsäure, $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ etc. auffassen, da sie beim Erwärmen mit Alkalien in die beiden genannten Componenten zerfallen und sich durch Vermischen von Kaliumchromat mit Chromoxydsalzlösungen etc. darstellen lassen.

Halogenverbindungen des Chroms.

Chromchlorür, CrCl_2 , entsteht durch Erhitzen von Chrom in einem Chlorwasserstoffstrome, oder durch Erwärmen von Chromchlorid, Cr_2Cl_6 , in Wasserstoffgas, solange noch Chlorwasserstoff entweicht. Glänzende weisse Krystallmasse, deren blaue Lösung in Wasser den Sauerstoff mit sehr grosser Energie aufnimmt (Absorptionsmittel für dieses Gas); dieselbe färbt sich daher an der Luft grün unter Sauerstoffaufnahme und ist ein ungemein starkes Reductionsmittel.

Chromchlorid, Cr_2Cl_6 oder CrCl_3 . Bildet sich beim Erhitzen des Chroms in einem Chlorstrome und wird dargestellt, indem man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in trockenem Chlorgas stark glüht. Violette Blättchen, die sich in einer Chloratmosphäre bei Gluthitze sublimiren lassen, beim Glühen an der Luft aber unter Chlorabgabe in Chromoxyd übergehen. Bei etwa 1200° entspricht die Dampfdichte der Formel CrCl_3 . In Wasser ist es als reines Präparat nur bei sehr lange anhaltendem Kochen löslich, rasch jedoch, wenn man Spuren von Chromchlorür zufügt. Eine solche grüne wässrige Lösung erhält man auch direct durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure; dieselbe scheidet beim langsamen Verdunsten zerfliessliche grüne Krystalle, $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, ab. Das wasserfreie Chlorid lässt sich aus denselben jedoch nur durch Trocknen im Chlor- oder Salzsäurestrom gewinnen, da beim Trocknen oder Eindampfen an der Luft bei 100° zunächst Oxychloride entstehen, die bei erhöhter Temperatur ganz in Chromoxyd übergehen.

Die entsprechenden Chromverbindungen mit Br, J und Fl sind nur wenig bekannt.

Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2 , entsteht beim Erwärmen von Alkalichromaten mit Kochsalz und (schwach rauchender) Schwefelsäure z. B. $\text{CrO}_4\text{K}_2 + 2\text{NaCl} + 4\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{SO}_4\text{KH} + 2\text{SO}_4\text{NaH} + 2\text{H}_2\text{O}$. Es bildet eine leicht bewegliche dunkelrothe Flüssigkeit vom specif. Gew. 1.96 bei 0° und dem Siedep. 117° . An der feuchten Luft raucht das Chromoxychlorid stark, da es sich mit Wasser rasch zersetzt ($\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3 + 2\text{ClH}$). Die Chlorechromsäure, $\text{CrO}_3(\text{OH})\text{Cl}$, ist nur in ihren Salzen bekannt; das Kaliumchlorochromat, CrO_3ClK , entsteht beim gelinden Erwärmen von 3 Theilen Kaliumbichromat mit 4 Theilen concentrirter Salzsäure und bildet grosse rothe Krystalle, die durch Wasser in Kaliumbichromat und Salzsäure zerlegt werden. Chromoxyfluorid, CrO_2F_2 , ist eine rothe Flüssigkeit und gibt rothe Dämpfe.

Chromoxydsalze.

Dieselben sind äusserst oxydirbar (vgl. CrCl_2) und nur wenig bekannt.

Schwefelsaures Chromoxydul, $\text{CrSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von Chrom in Schwefelsäure; blaue Krystalle, isomorph mit Eisenvitriol. Gibt mit Kaliumsulfat ein Doppelsalz $\text{CrSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Chromoxydsalze; Chromite.

Schwefelsaures Chromoxyd, Chromisulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Gleiche Theile des bei 100° getrockneten Chromoxydhydrats und concentrirter Schwefelsäure geben eine grüne Flüssigkeit, die beim längeren Stehen violett wird und eine blaugrüne Krystallmasse von Chromsulfat abscheidet. Löst man letzteres in Wasser und setzt Alkohol bis zur beginnenden Trübung zu, so scheiden sich allmählich blauviolette octaedrische Krystalle, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$, aus. Die wässrige Lösung derselben wird beim Kochen grün, indem eine hydrolytische Spaltung eintritt, worauf durch Alkohol nichts mehr gefällt wird; das fällbare violette, neutrale Salz bildet sich erst wieder beim längeren Stehen einer solchen Lösung. Das in einem Kohlendioxidstrome bei höherer Temperatur scharf getrocknete, wasserfreie Sulfat bildet eine blassrothe, in Wasser und Säuren unlösliche Masse. Auch saure und basische Chromisulfate sind bekannt.

Mit den Alkalisulfaten vereinigt sich das Chromsulfat zu Doppelsalzen, den sogenannten Chromalaunen (vgl. S. 297 f.). Kaliumchromsulfat oder Chromalaun, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, wird am bequemsten dargestellt, indem man eine mit Schwefelsäure vermischte Lösung von Kaliumbichromat durch Erwärmen mit Alkohol oder Einleiten von Schwefeldioxyd reducirt. Der Chromalaun bildet grosse Octaeder, die im auffallenden Lichte grünschwarz, im durchfallenden dunkelroth erscheinen; zu seiner Lösung braucht er 6–7 Theile Wasser; die wässrige Lösung des Chromalauns erleidet beim Aufkochen eine länger andauernde Veränderung, ähnlich derjenigen des Chromsulfats.

Da Chromoxyd eine schwache Base ist, sind Salze mit schwachen Säuren, wie CO_2 und SO_2 , nicht durch Doppelzersetzung erhältlich.

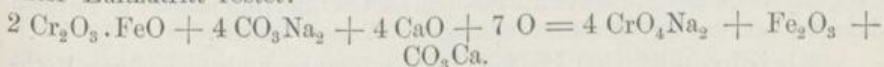
Wie die Thonerde zeigt auch das Chromoxyd starken Basen gegenüber das Verhalten eines Säureanhydrids; hierdurch erklärt sich das Verhalten von Chromoxydsalzlösungen gegenüber Alkalien, welche das zunächst ausgefällte Chromoxydhydrat wieder auflösen, indem Chromoxydnatron oder Natriumchromit, $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Na}_2$, gebildet wird. Das wichtigste Chromit ist der **Chromeisenstein**, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Fe}$, welcher sich in braunschwarzen Reguläroctaedern oder in derben Massen vorfindet, meist auf Serpentin. Türkischer Chromeisenstein wird als Hauptausgangsmaterial zur Darstellung von Chrompräparaten benutzt. Aus demselben Mineral gewinnt man im Hochofen das Ferrochrom, eine Legirung von Chrom und Eisen, die zur Chromstahlbereitung dient.

Chromsaure Salze oder Chromate.

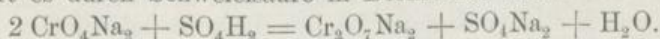
Die aus dem Chromtrioxyd durch Wasseraufnahme entstehende Chromsäure, CrO_4H_2 , ist der Schwefelsäure, SO_4H_2 , durchaus analog und bildet die mit den Sulfaten isomorphen neutralen Chromate. Die sogenannten Bichromate entsprechen dagegen in ihrer Constitution den Bisulfaten nicht, sondern leiten sich von einer der Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, entsprechenden Pyrochromsäure, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$, ab. Man kennt ausserdem Chromate, welche als Salze von Polychromsäuren, beispielsweise

einer Trichromsäure, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}\text{H}_2$, aufzufassen sind. Als allgemeine Formeln hat man: $\text{MO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OM}$, $\text{MO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OM}$, $\text{MO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OM}$, u. s. w. Aus den neutralen Chromaten entstehen die Polychromate bei Einwirkung von Säuren und letztere gehen umgekehrt mit Alkalien wieder in die ersteren über. Die neutralen Chromate sind meistens blassgelb, die Polychromate orange bis roth gefärbt. Glutbeständig erweisen sich nur die neutralen Alkalisalze, während die anderen Chromate beim Glühen Sauerstoff entwickeln, indem die Chromsäure in Chromoxyd übergeht. Diese letztere Umwandlung findet leicht durch die verschiedensten oxydirbaren Stoffe statt, während umgekehrt das Chromoxyd durch Oxydation in Gegenwart von Alkalien die chromsauren Salze liefert.

Natriumchromat, $\text{CrO}_4\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt unter 0° in zerfliesslichen, gelben, mit Glaubersalz isomorphen Säulen; oberhalb 30° wasserfrei. Es wird fabrikmässig aus Chromeisenstein dargestellt, indem man denselben feingepulvert mit Soda und Kalk in Flammöfen unter Luftzutritt röstet:

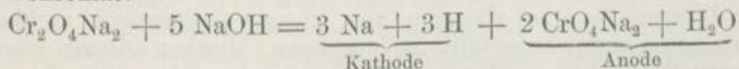


Man laugt das Natriumchromat aus der Schmelze mit Wasser aus und führt es durch Schwefelsäure in Dichromat über:

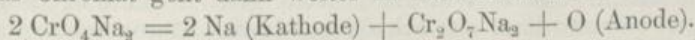


Hierbei fällt zuerst in der Wärme das schwerlösliche wasserfreie Natriumbichromat aus, und nach genügendem Eindampfen krystallisirt Natriumbichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, in rothen Krystallen, welche das Ausgangsmaterial für alle Chrompräparate sind; eventuell verarbeitet man das Salz schon vor seiner Ausscheidung auf Kaliumbichromat.

Natriumchromit $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (aus Chromeisenstein) lässt sich auch auf elektrolytischem Wege in Natriumbichromat überführen. Hierzu gibt man die Lösung von Chromoxydhydrat in überschüssiger Natronlauge in eine als Anodenraum dienende Thonzelle, die in Wasser eingestellt wird. Durch elektrolytische Oxydation erhält man zunächst Natriumchromat:



Das Chromat geht dann weiter in Bichromat über:



Chromate erhält man auch durch Elektrolyse von Alkalilauge mit Chrom oder Ferrochrom als Anode (die gelöst wird).

Kaliumbichromat, rothes chromsaures Kali, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Das Kaliumbichromat wird im Grossen aus Natriumbichromat durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge Chlorkalium in concentrirter Lösung dargestellt, wobei in der Hitze Chlornatrium ausfällt, worauf die geklärte Mutterlauge beim Erkalten Kaliumbichromat auskrystallisiren lässt. Dieses Salz kann man dann durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig rein erhalten, da es sich bei 100° im gleichen, bei Zimmertemperatur dagegen erst im zehnfachen Gewichte Wasser löst. Es bildet

grosse, orangerothe tricline Krystalle, die bei Rothglut zu einer hellen, rothen Flüssigkeit schmelzen und sich erst bei Weissglut zersetzen ($2 \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 = 2 \text{CrO}_4\text{K}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{O}$); beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure gibt das Kaliumbichromat Chromalaun, indem reiner Sauerstoff entweicht. Seine stark oxydirenden Eigenschaften machen es zu einem heftigen Gift; man benutzt es häufig als Reagenz, sowie auch in der Färberei; Verwendung in der Photographie findet es, weil eine Mischung von Gelatine und Kaliumbichromat durch Belichtung dunkel und unlöslich in Wasser wird. Das neutrale gelbe Kaliumchromat, CrO_4K_2 , entsteht, wenn man die Lösung des Bichromats genau mit Pottasche neutralisirt und zur Krystallisation eindampft. Es bildet gelbe rhombische Pyramiden, die sich schon in der Kälte im doppelten Gewichte Wasser lösen, und isomorph mit Kaliumsulfat sind.

Baryumchromat, CrO_4Ba , wird durch Alkalichromate aus Barytlösungen als citronengelbes, in Wasser und Ammoniak unlösliches, in verdünnten Säuren lösliches Pulver ausgefällt; das Calciumchromat, CrO_4Ca , sowie das Strontiumchromat, CrO_4Sr , sind schwer in reinem, dagegen leichter in chromsäurehaltigem Wasser löslich.

Bleichromat, CrO_4Pb , findet sich mineralisch als monoclines Rothbleierz und fällt aus Bleisalzlösungen mit neutralem oder saurem Kaliumchromat als orangegelbes Pulver, welches sich in Wasser nicht, in Salpetersäure und Kalilauge dagegen leicht auflöst. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst unzersetzt, gibt jedoch bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff ab; letzteres thut es weit leichter, falls brennbare Substanzen zugegen sind und findet daher in der Elementaranalyse Verwendung, besonders wenn die zu analysirende Substanz schwefel- oder chlorhaltig ist. Unter der Bezeichnung „Chromgelb“ findet das Bleichromat als Malerfarbe Verwendung. Das Chromgelb geht bei der Behandlung mit Natronlauge in ein basisches Bleichromat, CrO_5Pb_2 , das „Chromroth“, über.

Silberchromat, CrO_4Ag_2 , rothbrauner, krystallinischer Niederschlag.

Chromsulfid, Cr_2S_3 , bildet sich in Form grauschwarzer, metallglänzender Krystalle u. a. durch Vereinigung von Chrom und Schwefel in der Wärme; es wird dagegen aus Chromoxydlösungen nicht durch Schwefelammonium ausgefällt, indem beim Mischen dieser Lösungen Chromoxydhydrat unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff entsteht. Beim Glühen in einem Wasserstoffstrom geht es in Chromsulfür, CrS , über, welches dann ein schwarzes, durch Säuren schwer angreifbares Pulver ist.

Chromsilicid, Cr_2Si , lässt sich durch Erhitzen von pulverförmigem Eisen und Silicium im Wasserstoffstrom herstellen. Harte Legirung.

Charakteristisch für die Chromverbindungen ist die grüne Farbe, welche das Chromoxyd der Borax- oder Phosphorsalzperle ertheilt. Aus den Lösungen des Chromoxyds wird durch Ammoniak ein hellgrünblauer Niederschlag von Chromoxydhydrat gefällt. Von andern Oxydhydraten unterscheidet sich dasselbe dadurch, dass es in kalter Natron- oder Kalilauge sich mit grüner Farbe löst, aber beim Kochen dieser Lösungen ausfällt und auch nach dem Wiedererkalten unlöslich bleibt. Kocht man die grüne Lösung des Chromoxydnatrons mit Bleisuperoxyd, so wird sie unter Bildung von Chromsäure gelb und aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Essigsäure Bleichromat aus. Für die quantitative

Bestimmung wird das Chrom gewöhnlich als Chromoxyd gewogen, seltener als Bleichromat oder Baryumchromat. Die Chromsäure kann man auch durch maassanalytische Methoden bestimmen.

47. Molybdän.

Mo = 96.03.

Im Alterthum bezeichnete man als Molybdän ($\mu\omicron\lambda\omicron\beta\delta\omicron\varsigma$, Blei) verschiedene wirklich bleihaltige Mineralien, dann aber auch bleihähnliche, weiche und abfärbende Substanzen, wie Wasserblei oder Molybdänglanz, MoS_2 , und Reissblei oder Graphit. Diese beiden Mineralien untersuchte Scheele 1778 und 1779, und stellte dabei ihre Verschiedenheit fest; den Molybdänglanz führte er vermittelst Salpetersäure in die Molybdänsäure über, eine weisse, erdartige Substanz, deren Reduction zu Metall bald darauf gelang. Von dem zweiten wichtigeren Vorkommen des Molybdäns in der Natur, dem Gelbbleierz, MoO_4Pb , zeigte Klaproth 1797, dass es molybdänsaures Bleioxyd sei.

Das Molybdän wird aus seinen Oxyden oder Chloriden durch Reduction mit Wasserstoff im Porzellanrohr bei Rothglut isolirt, oder indem man im Kohlentiegel ein Gemisch von Molybdänoxyd mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen solange erhitzt, dass das Metall nur theilweise geschmolzen ist. Man erhält es als stahlgraues, nur schwierig schmelzbares Pulver, oder bei sehr hohen Temperaturen als silberglänzenden, harten Regulus vom spec. Gew. 9.1. Es ist hämmerbar und schmiedbar wie Eisen. An der Luft oxydirt es sich bei beginnender Rothglut erst zu braunem, dann zu blauem Oxyd und schliesslich zu Molybdäntrioxyd MoO_3 . Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird das Molybdän nicht angegriffen, dagegen leicht von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst. Es nimmt Kohlenstoff auf und gibt im elektrischen Ofen mit überschüssiger Kohle ein krystallisirtes Carbid Mo_2C .

Molybdänmonoxyd, MoO . Sein schwarzes Hydrat entsteht aus Dichlorid mit KOH .

Molybdänsesquioxyd, Mo_2O_3 . Lässt sich aus dem Trioxyd durch vorsichtige Reduction im Wasserstoffstrom gewinnen. Beim Digeriren einer farblosen Lösung des Trioxyds in Salzsäure mit Zink erhält man, unter Durchgang durch intermediäre Molybdänmolybdate, welche intensiv blaue und grüne Färbung zeigen, eine braune Flüssigkeit (für Molybdän charakteristische Reaction). In dieser dunkelbraunen Lösung befindet sich ein Salz des Molybdänsesquioxyds und mit Ammoniak wird daraus braunschwarzes Oxydhydrat, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{H}_6$, ausgefällt. Daraus entsteht beim Erhitzen unter Luftabschluss tiefschwarzes Sesquioxyd, als Pulver von metallischem Aussehen.

Molybdändioxyd, MoO_2 . Aus Lösungen des Tetra- oder Pentachlorids (für welches letztere man keine entsprechende Oxydationsstufe kennt) fällt mit Ammoniak Molybdäntetraoxydhydrat, MoO_4H_4 , als brauner Niederschlag, in Wasser in geringer Menge mit gelbrother Färbung und schwach saurer Reaction löslich. Das Oxydhydrat hinterlässt beim Erhitzen im Vacuum reines Dioxyd, MoO_2 , welches auch auf anderen Wegen erhältlich ist: tief blauviolette Nadeln, indifferent gegen Kalilauge und Salzsäure, mit Salpetersäure in Trioxyd übergehend.

Molybdäntrioxyd, Molybdänsäureanhydrid, MoO_3 . Das Trioxyd bildet den wichtigsten Ausgangspunkt für die übrigen Molybdänverbindungen. Man stellt es gewöhnlich durch Rösten des Molybdänglanzes oder Behandlung desselben mit Salpeter-

säure dar, krystallisirt zur weiteren Reinigung das Ammoniumsalz um und glüht dasselbe. Molybdänsäureanhydrid, MoO_3 , ist ein lockeres weisses Pulver, färbt sich gelb bei stärkerem Erhitzen und schmilzt zu einer rothgelben Flüssigkeit. In Wasser löst es sich nur äusserst schwierig, dagegen leicht in Alkalien oder Ammoniak unter Salzbildung: Kaliummolybdat, MoO_4K_2 , kleine zerfliessliche Krystalle; Ammoniummolybdat $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$, wird durch Alkohol in kleinen Prismen ausgefällt, während beim Verdampfen seiner Lösung das gewöhnliche Ammoniumheptamolybdat, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, in hexagonalen Prismen anschießt. Derartige Polymolybdate gibt es sehr viele, wie z. B. Kaliumdimolybdat, $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{K}_2$; Kaliumtrimolybdat, $\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; u. s. w. Das in der Natur vorkommende unlösliche Bleimolybdat oder Gelbbleierz, MoO_4Pb , krystallisirt in gelben, glänzenden, quadratischen Krystallen.

Aus den löslichen Molybdaten scheidet sich beim vorsichtigen Hinzufügen von Salz- oder Salpetersäure die Molybdänsäure, MoO_4H_2 , in glänzend weissen, im Wasser kaum löslichen Krystallblättchen aus, die sich bei weiterem Zusatz der genannten Säuren wieder lösen. Vermischt man eine derartige aus Ammoniummolybdat erhaltene salpetersaure Lösung mit Phosphorsäure oder der sauren Auflösung eines Phosphats, indem man einen Ueberschuss dieser letzteren sorgfältig vermeidet, so scheidet sich je nach der Concentration sofort oder nach einiger Zeit ein canariengelber, krystallinischer Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat aus, dessen Zusammensetzung sehr annähernd der Formel $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 + 12\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Dieser Niederschlag ist in überschüssigem salpetersaurem Ammoniummolybdat ganz unlöslich, und daher zum qualitativen Nachweis, wie zur quantitativen Bestimmung der Phosphate in saurer Lösung vorzüglich geeignet. Man kann die mit etwas saurem Ammoniummolybdat gewaschene Fällung wieder in Ammoniak lösen und dann mit „Magnesiainmixtur“ als Ammoniummagnesiumphosphat die Phosphorsäure zur definitiven Wägung abscheiden. — Durch Kochen des Ammoniumphosphormolybdats mit Königswasser resultirt Phosphormolybdänsäure $\text{OP}(\text{OMoO}_2.\text{OMoO}_2.\text{OMoO}_2.\text{OMoO}_2.\text{OH})_3$ gelbe triline Prismen (Reagens auf Alkaloide).

Molybdändichlorid, MoCl_2 . Beim Glühen in einem Kohlendioxidstrom zerfällt das Sesquichlorid ($\text{Mo}_2\text{Cl}_6 = \text{MoCl}_2 + \text{MoCl}_4$), wobei das Dichlorid (MoCl_2) als amorphes blassgelbes, luftbeständiges und schwer flüchtiges Pulver zurückbleibt. In Alkohol und Aether ist es löslich, in Wasser unlöslich, wird aber von Salzsäure aufgenommen und krystallisirt daraus in wasserhaltigen, glänzend gelben Nadeln.

Molybdäntrichlorid oder Sesquichlorid, Mo_2Cl_6 , wird durch Reduction des Pentachlorids im Wasserstoffstrome bei 250° als eine dem rothen Phosphor ähnliche Masse oder in kupferrothen Lamellen gewonnen. Die luftbeständige Substanz löst sich in kaltem Wasser nicht, wird aber von kochendem zersetzt. Wärme spaltet es in Di- und Tetrachlorid.

Molybdäntetrachlorid, MoCl_4 . Sublimirt beim Erhitzen des Sesquichlorids im Kohlendioxidstrome als braunes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver. An der Luft zerfliesst es zu einer braunen Lösung und scheint sich auch bei der Verflüchtigung theilweise zu zersetzen.

Molybdänpentachlorid, MoCl_5 . Man erhält diese höchste Chlorirungsstufe des Molybdäns bei anhaltendem Erhitzen von reinem Molybdän in trockenem Chlorgas als schwarze, strahlig krystallinische Substanz, die bei 194° schmilzt und bei 268° siedet. Die rothen Dämpfe haben die normale Dichte für MoCl_5 . In absolutem Alkohol oder Aether löst sich das Pentachlorid unter Färbung; an feuchter Luft raucht es und zerfliesst zu einer braunen, wässrigen Flüssigkeit.

Man kennt mehrere Oxychloride des Molybdäns, namentlich MoOCl_4 , grüne, sehr leicht flüchtige Krystalle, und MoO_2Cl_2 , in denen die Sechswerthigkeit zu Tage tritt.

Molybdändisulfid, MoS_2 , findet sich als Molybdänglanz oder Wasserblei in rüthlichgrauen hexagonalen Krystallen oder in derben Massen vom spec. Gew. $4.6-4.9$, die grau abfärben und wegen ihrer Aehnlichkeit mit Graphit früher lange mit diesem identificirt wurden. Es entsteht aus dem Trisulfid beim Glühen unter Luftabschluss.

mals sehr stark im Wasserstoffstrome, dann erhält man nahezu reines, glänzend stahlgraues Metall vom spec. Gew. 7.06. An der Luft erhitzt verbrennt das Niob; in Salzsäure, Salpetersäure oder deren Mischung löst sich das Metall zwar kaum, leicht aber in warmer concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit.

Niobdioxyd, Nb_2O_5 , durch Erhitzen von Kaliumnioboxyfluorid, $NbOF_3 \cdot 3KFl$ mit Natrium und Ausziehen der Masse mit Wasser, als schwarzes, luftbeständiges Pulver.

Niobtetroxyd, Nb_2O_4 , bläuliches dunkles Pulver, aus Pentoxyd beim starken Glühen in Wasserstoff. Verbrennt wie das vorige, stark erhitzt, zu Pentoxyd.

Niobpentoxyd, Nb_2O_5 , wird am bequemsten aus dem tantalfreien grönländischen Columbit dargestellt. Weisses, in der Hitze sich gelb färbendes, nicht schmelzbares Pulver vom spec. Gew. 4.5. Niobsäure wird aus dem Oxychlorid oder Pentachlorid mit Wasser, sowie aus den Alkalisalzen durch Säuren abgeschieden; von ihr und den Polyniobsäuren leiten sich die Niobate ab, z. B. Kaliumhexaniobat $Nb_6P_{19}K_8 + 16H_2O$.

Niobtrichlorid, $NbCl_3$, aus den Dämpfen des Pentachlorids beim Durchleiten durch glühende Röhren. Jodähnliche, mit Wasser sich nicht zersetzende Krystallkrusten, die eigenthümlicher Weise durch Erhitzen in Kohlendioxydgas in Nioboxychlorid übergehen: $NbCl_3 + CO_2 = NbOCl_3 + CO$.

Niobpentachlorid, $NbCl_5$, durch Einwirkung von Chlor auf eine Mischung von Pentoxyd und Kohle in gelben Krystallen, die bei 194° schmelzen und bei 240.5° siedend.

Nioboxychlorid, $NbOCl_3$, farblose Krystallmasse, bei Rothglut verdampfend.

Entsprechende Verbindungen erhält man mit Brom und Fluor; das Nioboxyfluorid, $NbOF_3$, bildet mit anderen Fluoriden Doppelsalze, z. B. $NbOF_3 \cdot 3FlK$.

52. Didym.

Neodym $Nd, 140.8(?)$ und Praseodym $Pr, 143.6(?)$.

Das Didym wurde 1842 als Begleiter des Cers und Lanthans (woher sein Name, $\delta\iota\delta\upsilon\mu\omicron\varsigma$, Zwillinge) von Mosander aufgefunden, und lange Zeit als einheitlicher Grundstoff betrachtet. Das Metall hat einen Stich in's Gelbliche, das spec. Gew. 6.54; es ist härter als Cerium. Es verbrennt leicht und mit hellstem Glanze.

Didymtrioxyd, Di_2O_3 , bläuliche Masse; $Di(OH)_3$, voluminöser, blassrother Niederschlag. Dem Trioxyd entsprechen rosafarbene Didymsalze, deren Lösungen durch dunkle Absorptionsspectren ausgezeichnet sind, welche zusammenfallen mit den Emissionsspectren, die das Oxyd beim starken Glühen entsendet, ohne sich zu verflüchtigen.

Didympentoxyd, Di_2O_5 , aus dem Nitrat im Sauerstoffstrome, braun gefärbt und unter Sauerstoffaustritt leicht wieder in das Trioxyd übergehend.

Neuere Untersuchungen stellen jedoch die chemische Individualität des, nach Aufindung des nordcarolinischen Monazits leichter zugänglich gewordenen Grundstoffs in Frage.

Durch fractionirte Krystallisation der Doppelnitrate zerlegte Auer v. Welsbach 1885 das Didym in seine Componenten, die beiden neuen Elemente Neodym 140.8 und Praseodym 143.6. Die Salze derselben geben zwei von einander verschiedene Absorptionsspectren, welche mit einander vereinigt das Absorptionsspectrum der alten Didymsalze geben. Auch die Funkenspectren des Neodyms und Praseodyms sind ganz verschieden. Die Salze des Neodyms sind blauroth, diejenigen des Praseodyms apfelgrün. Für beide Elemente waren in grösseren Präparaten in Chicago ausgestellt je das Suboxyd, Hydrat, Peroxyd, Hydrocarbonat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Oxalat, Phosphat, Ammoniumdoppelnitrat und Ferrocyanür. Neuerdings ist der völlig elementare Charakter auch des Neodyms und Praseodyms wieder angezweifelt worden, da Präparate derselben aus verschiedenen Ausgangsmaterialien nicht immer dieselben Absorptionsstreifen geben.

Molybdäntrisulfid, MoS_3 . Wird aus concentrirten Molybdatlösungen gefällt, wenn man mit H_2S sättigt und Salzsäure zusetzt; brauner Niederschlag, der sich in Alkalisulfiden unter Bildung von Sulfomolybdaten, wie MoS_4K_2 , löst.

Molybdäntetrasulfid, MoS_4 , voluminöser braunrother Niederschlag gleichfalls als Sulfosäureanhydrid fungirend, indem er die „Persulfomolybdate“, wie z. B. MoS_5KH , bildet. Die aus einer solchen Salzlösung abgeschiedene freie Persulfomolybdänsäure zerfällt in Tetrasulfid und Schwefelwasserstoff.

Für analytische Zwecke ist das Trioxyd (s. o.) die wichtigste Molybdänverbindung.

48. Wolfram.

$W = 184.1$.

In der Natur findet sich das Wolfram in Form wolframsaurer Salze, namentlich als gelber bis rother, quadratischer Tungstein oder Scheelit, WO_4Ca ; als schwarzbrauner, monocliner Wolframit (von Agricola „lupi spuma“ genannt), $\text{WO}_4(\text{Fe}, \text{Mn})$; als quadratischer Scheelbleispath, WO_4Pb ; u. s. w. Scheele zeigte 1781, dass der Tungstein das Kalksalz einer eigenthümlichen Säure sei und 1783 beobachteten die Brüder d'Elhujar, dass der Wolfram dieselbe Säure enthält wie der „Scheelit“, jedoch in Verbindung mit Eisen und Mangan. Die letztgenannten Forscher waren auch im Stande, das Metall zu reduciren, welches den Namen Wolfram behielt.

Das Wolfram wird im Grossen dargestellt und findet Verwerthung in der Stahlindustrie, da der etwa 8 Proc. W enthaltende Wolframstahl sehr zähe und hart ist; isolirt wurde eine Eisenwolframlegirung FeWO_2 in äusserst harten hexagonalen Krystallen. Das reine Metall gewinnt man durch Reduction seiner Oxyde oder Chloride im Wasserstoffstrom (auch vermittelst Kohle im elektrischen Ofen) als glänzend stahlgraues, hartes und schwer schmelzbares Pulver, vom spec. Gew. 19.13. Mit Sauerstoff verbindet es sich bei höherer Temperatur zu Trioxyd WO_3 , mit Chlor zu Hexachlorid WCl_6 . Salpetersäure gibt WO_3 .

Wolframdioxyd, WO_2 , wird aus dem Trioxyd entweder mit Wasserstoffgas als braunes Pulver erhalten, oder mit Salzsäure und Zink in kupferrothen Blättchen; als Zwischenproduct dieser Reduction bildet sich ein intermediäres blaues Oxyd.

Wolframtrioxyd, WO_3 , scheidet man aus den wolframsauren Salzen, z. B. aus sehr fein gepulvertem Wolframit durch Digestion mit Salpetersalzsäure als citronengelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver ab. Man wäscht dieses gut aus, löst in Ammoniak, dampft zur Krystallisation ein und bekommt durch Glühen des Ammoniaksalzes Wolframtrioxyd. Beim Erhitzen nimmt dieses dunkle Farbe an und schmilzt in einem starken Gebläsefeuer; im Chlorwasserstoffstrome lässt es sich verflüchtigen. In Alkalien löst sich das Trioxyd unter Bildung von Wolframat: WO_4K_2 bildet feine Nadeln; $\text{WO}_4\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ rhombische, leicht verwitternde Tafeln. Aus diesen Salzlösungen fällt mit Säuren in der Kälte weisses Säurehydrat, $\text{WO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, in der Wärme gelbe Wolframsäure WO_4H_2 , die sich aus Flusssäure umkrystallisiren lässt. Neben den normalen Salzen kennt man noch eine Reihe von Polywolframat, $\text{W}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, u. s. w. Von diesen wird das sogenannte Natriumparawolframat, $\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{Na}_{10} + 28\text{H}_2\text{O}$, im Grossen gewonnen, und zum Imprägniren von Holz und Geweben als Feuerschutzmittel benutzt, wozu es für die verschiedenartigsten Stoffe wegen seiner Indifferenz sehr geeignet erscheint.

In ganz ähnlicher Weise wie die Molybdänsäure, verbindet sich die Wolframsäure mit Phosphorsäure zu complicirten Doppelverbindungen. Auch Kieselwolframsäuren, wie $12 \text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sind dargestellt worden. Eine Verbindung von Natriumdiwolframat mit Wolframdioxyd, $\text{W}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{WO}_3$, bildet goldglänzende Würfel und wird wegen ihrer prächtigen Farbe als „Wolframbronze“ bezeichnet.

Mehrere Chloride des Wolframs sind bekannt.

Wolframdichlorid, WCl_2 , hellgraue, an feuchter Luft sich zersetzende Masse, beim vorsichtigen Erhitzen von WCl_4 in H_2 , oder von WCl_6 in CO_2 entstehend.

Wolframtetrachlorid, WCl_4 , aus den höheren Chloriden darstellbar, graubraune krystallinische Substanz; zerfällt in der Wärme ohne zu schmelzen in flüchtiges Pentachlorid und zurückbleibendes Dichlorid; liefert mit Wasser sofort Dioxyd und Salzsäure.

Wolframpentachlorid, WCl_5 , durch wiederholte Destillation des Hexachlorids im Wasserstoffstrom und zuletzt in CO_2 . Glänzend schwarze Nadeln. Smp. 248° ; Sdp. 275.5° . Die Dampfdichte entspricht WCl_5 . Zersetzt sich mit Wasser hauptsächlich ins intermediäre blaue Oxyd mit ClH .

Wolframhexachlorid, WCl_6 , bildet sich beim Erhitzen des Wolframs in vollkommen trockenem und luftfreiem Chlor. Schwarzviolette Krystallmasse, Smp. 275° ; Sdp. 347° . Die Dampfdichte (13.16 bei 350°) ergibt die Formel WCl_6 . Mit Wasser entsteht das Trioxyd.

Wolframdioxydchlorid, WO_2Cl_2 , bildet hellgelbe vierseitige Blättchen und ein Wolframtetrachlorid, WOCl_4 (aus $\text{WO}_3 + 2 \text{WCl}_6 = 3 \text{WOCl}_4$); prächtigrothe Prismen; Smp. 210° ; Sdp. 227.5° .

Weniger kennt man die Verbindungen des Wolframs mit anderen Halogenen.

Wolframdisulfid, WS_2 , metallglänzendes Pulver, entsteht durch Reduction im Wasserstoffstrom aus dem Wolframtrisulfid, WS_3 ; dieses letztere wird aus den Auflösungen des Trioxyds in Alkalisulfiden durch Salzsäure als brauner Niederschlag gefällt, der ganz die Eigenschaften eines Sulfosäureanhydrids besitzt und sich daher in Schwefelalkalien unter Bildung krystallisirbarer Salze leicht wieder löst.

49. Uran.

$\text{U} = 239.4.$

Das Uran, welches unter den bekannten Elementen das höchste Atomgewicht besitzt, findet sich nur selten, vorzugsweise im meist amorphen, schwarzen Uranpecherz (Pechblende) als Uranoxydoxydul, $\text{U}_3\text{O}_8 = 2 \text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$, mitunter auch als Phosphat, Arseniat oder Sulfat. Der Pechblende wurde mehrfach anderweitige Zusammensetzung zugeschrieben, bis Klaproth 1789 darin ein neues Metall entdeckte, welches seinen Namen von dem 1781 beobachteten Planeten Uranus erhielt. Von einer Reihe der erfahrensten Chemiker wurde das Urandioxyd, UO_2 , welches beim Erhitzen der höheren Uranoxyde mit reducirenden Substanzen entsteht, für das metallische Element selbst gehalten, bis Pélégot 1841 das letztere wirklich darstellte.

Man gewinnt das metallische Uran durch Zusammenschmelzen des Tetrachlorids UCl_4 (1 Thl.) mit Natrium (0.66 Thl.) und Chlorkalium (2 Thle.) unter einer Decke von Chlorkalium in einem Porzellantiegel, der in einem mit Kohlenpulver nachgefüllten Graphittiegel steht; schliesslich wird die Temperatur bis zum Schmelzen des Metalls erhöht. Durch Elektrolyse des geschmolzenen Doppelsalzes $\text{UCl}_4 \cdot 2 \text{NaCl}$ erhält man fein zertheiltes Metall. Am bequemsten erhält man neuerdings Uran durch Reduction seiner Oxyde vermittelst Kohlenstoff bei der Temperatur des elektrischen Ofens.

Das bei etwa 1500° geschmolzene, fast stahlharte Uran hat äusserlich Aehnlichkeit mit dem Eisen, besitzt aber das spec. Gew. 18.7. An der Luft oxydirt sich das Uran oberflächlich schon bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt beim Erhitzen, hauptsächlich zu Uranoxydoxydul. Wasser zerlegt es bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam. Von verdünnten Säuren wird es leicht aufgenommen.

Hauptsächlich kennt man zwei Reihen von Uranverbindungen; diejenigen des „Oxyduls“ vom Typus UR_4 und die des „Oxyds“ vom Typus UR_6 , welche letzteren die beständigeren sind; ausserdem sind ein Pentachlorid, UCl_5 , und ein Tetroxyd, UO_4 , bekannt. —

Urandioxyd, Uranoxydul, UO_2 , welches man Jahrzehnte hindurch für das Metall hielt, entsteht aus den höheren Oxyden durch Reduction im Wasserstoffstrom als dunkles krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft in U_3O_8 übergeht und sich, wenn nicht sehr stark geglüht, in Säuren leicht zu den meist grünen, unbeständigen Uransalzen auflöst: Uransulfat, $U(SO_4)_2 + 8H_2O$, das sich auch mineralisch als Uranvitriol in theilweise oxydirtem Zustande vorfindet, krystallisirt in grünen Prismen, und bildet mit Alkalisulfaten Doppelsalze. Uranchlorid (Urantetrachlorid), UCl_4 , wird durch Verbrennen des Metalls in Chlor erhalten; leichter noch durch Ueberleiten von Chlor über die Mischung eines Uranoxyds mit Kohle bei Rothglut; sein rother Dampf (Dichte 13.3) condensirt sich zu glänzenden, dunkelgrünen Regularoctaedern, die an der Luft rauchen und sich in Wasser unter Zischen lösen; beim Verdampfen dieser Lösung hinterbleibt Uranoxydoxydulhydrat, UO_4H_4 , welches aus den gelösten Uransalzen auch durch Alkalien in hellgrünen, leicht oxydirbaren Flocken ausfällt.

Uranpentachlorid, UCl_5 , entsteht aus dem Tetrachlorid und Chlor bei nicht zu hoher Temperatur und bildet lange rubinrothe, das Licht grün reflectirende Krystallnadeln. Die sehr hygroskopische Substanz wird durch Wasser zersetzt und zerfällt vollständig bei ca. 230° wieder in Tetrachlorid und Chlor.

Uranpecherz, $U_3O_8 = 2UO_3 + UO_2$, ein intermediäres Uranoxydoxydul, bildet das hauptsächlichste Vorkommen des Urans und enthält gewöhnlich mehr oder weniger Beimengungen. Von letzteren wird das Uran durch Rüsten, eine oxydirende Schmelze mit Soda, Ausziehen mit verdünnter Salpeterschwefelsäure und Zusatz von überschüssiger Soda getrennt und schliesslich in Lösung gebracht; durch Kochen mit Salmiak fällt ein ammoniakhaltiger Niederschlag aus, der beim Erhitzen das Trioxyd liefert. Nahe verwandt mit dem Uranpecherz ist der Cleveit, aus dem, wie aus einigen anderen seltenen Mineralien, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich „Helium“ entwickelt (vgl. S. 53). — Ein schwarzes Uranoxyd, beim starken Glühen der übrigen Oxyde an der Luft entstehend, entspricht annähernd der Formel U_2O_5 ; es dient als schwarze Porzellanfarbe.

Urantrioxyd, UO_3 , aus Uranylнитrat $UO_2(NO_3)_2$ bei 250° als gelbbraunes Pulver. Dasselbe löst sich leicht in Säuren und bildet die Uranoxyd- oder Uranylsalze, in denen das zweiwerthige Radical „Uranyl“ $(UO_2)^{II}$ zwei Wasserstoffatome von Säuren vertritt: Uranyl-

nitrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Auflösen der Uranoxyde in Salpetersäure und krystallisirt in schön fluorescirenden, gelben rhombischen Prismen, die zerfließlich sind; Uranylsulfat, $\text{UO}_2(\text{SO}_4) + 3\text{H}_2\text{O}$ aus der Lösung des Nitrats, beim Verdunsten nach Schwefelsäurezusatz, in kleinen citronengelben Krystallen, die sich in Wasser leicht lösen, an der Luft jedoch verwittern. Ein Uranhexachlorid ist nicht bekannt; Uranylchlorid, UO_2Cl_2 , bekommt man dagegen leicht aus Urandioxyd, UO_2 , und Chlor als gelbe, leicht schmelzbare Krystallmasse, oder minder leicht, durch Verdampfen der salzsauren Lösung des Trioxyds in Krystallen $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; analog sind das Bromid und Fluorid. Ammonium-uranyolphosphat $(\text{UO}_2)_2^{II}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ entsteht auf Zusatz löslicher Phosphate zu einer chlorammoniumhaltigen Lösung von Uranylacetat als gelbgrüner, in Essigsäure nicht löslicher Niederschlag, der zur maassanalytischen Bestimmung, sowohl des Urans, als auch der Phosphorsäure Verwendung findet. Ammonium-uranylcarbonat, $\text{UO}_2(\text{CO}_3) + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, wird durch Digeriren des aus Uranylsalzen mit Ammoniak ausgefällten Ammoniumuranats mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat in Lösung erhalten (Trennung des Urans vom Eisen); aus etwas concentrirter Lösung scheidet sich das Doppelcarbonat beim Erkalten in kleinen gelben Prismen aus. — Mehrere Phosphate (Kalkuranit, Kupferuranit) und Arseniate des Uranyls finden sich bisweilen natürlich vor.

Fügt man zu den Uranylsalzen Alkalien hinzu, so scheiden sich Diuranate aus: Kaliumdiuranat, $\text{U}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, gelbes, gegläht wasserfreies, in Säuren lösliches Pulver. Natriumdiuranat, $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, wird als „Urangelb“ auch im Grossen dargestellt und bei der Fabrication des gelbgrün fluorescirenden Uranglases benutzt.

Urantetroxyd, $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd aus Uranylnitratlösung als gelblich weisser Niederschlag ausfallend, löst sich in Salzsäure wie die Superoxyde unter Chlorentwicklung auf, und bildet mit Basen in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd die sehr unbeständigen „Peruranate“ z. B. $\text{UO}_8\text{K}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Urandisulfid, US_2 , bekommt man beim Glühen des Urans in Schwefeldampf als amorphes oder (bei höherer Temperatur) krystallinisches Pulver. Aus Uranosalzen fällt ein schwarzer, amorpher, leicht oxydirbarer Niederschlag. Aus Uranylsalzen fällt mit Ammoniumsulfid dunkelbraunes, sehr zersetzliches Uranylsulfid, UO_2S , welches in Säuren und Ammoniumcarbonat leicht löslich ist. (Dieses Verhalten gestattet die Trennung des Urans von den meisten übrigen Metallen.)

Uranearbid, U_2C_3 , erhält man durch Erhitzen von Uranoxyden mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen als eine Quarz ritzende Krystallmasse. Dieselbe wird von Wasser zerlegt unter Bildung von Aethylen, Methan, Wasserstoff, sowie von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, die von 70–200° unter Hinterlassung eines bituminösen Rückstandes sieden. Vor den übrigen, durch Wasser zersetzlichen Carbiden, die Methan und Acetylen liefern, zeichnet sich das Uranearbid somit aus, und verdient die an sein Verhalten geknüpfte Ansicht, das Erdoel könne wenigstens theilweise aus derartigen Carbiden entstehen, jedenfalls nähere Prüfung.

Gruppe Va. Vanadingruppe.

Eine Untergruppe mit „fünferthigen“ Elementen vorwiegend metallischen Charakters, unfähig flüchtige Wasserstoffverbindungen zu liefern, findet man auch in der Verticalreihe des Stickstoffs. Die drei Elemente (Vanadin-Niob-Tantal) liefern Verbindungen, namentlich Oxyde oder Säureanhydride, M_2O_5 , welche in ihrer Zusammensetzung und einzelnen Eigenschaften denjenigen des Arsens, Antimons und Wismuths nahestehen; daneben erinnern diese in der Natur seltenen Elemente in manchen Punkten an die ihnen im System gleichfalls benachbarten Stoffe Chrom, Molybdän und Wolfram. Individualität und Stellung des Didyms und Erbiums (s. u.) zwischen Niob und Tantal sind noch unsicher.

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum
Vanadin . . .	51.2	5.5	nicht geschmolzen	9.5
Niob	93.9	7.06	nicht geschmolzen	13.3
Tantal	182.5	?	?	?

50. Vanadin.

$$V = 51.2.$$

Dieses Element findet sich nur selten, in Form vanadinsaurer Salze sowie in einigen Eisenerzen. Es wurde im mexikanischen Vanadinit $3(VO_4)_2Pb_3 + PbCl_2$, von Del Rio 1801 zuerst beobachtet, dann aber von ihm und anderen für Chrom gehalten, bis Sefström 1830 das Metall auch in schwedischem Eisen auffand. Reines Vanadin wurde jedoch erst 1867 von Roscoe aus dem Dichlorid durch Reduction vermittelst Wasserstoff, bei sorgfältigstem Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit und Sauerstoff, dargestellt. Vanadinsäure ist durch Kohle selbst im elektrischen Ofen nur schwer zu Metall reducierbar. Das Vanadin ist ein mikrokristallinisches, grauglänzendes Pulver vom spec. Gew. 5.5. Es vereinigt sich mit Sauerstoff leicht zu Vanadinpentoxyd, V_2O_5 , mit Chlor zu Tetrachlorid und bei Rothglut auch mit Stickstoff. In concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure löst es sich leicht; durch Schmelzen mit Natronhydrat wird es zu Natriumvanadat oxydirt.

Wie der Stickstoff bildet das Vanadin eine Reihe von 5 Oxyden.

Vanadinmonoxyd, V_2O , braunes Pulver, aus dem Metall an der Luft.

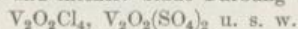
Vanadindioxyd, V_2O_3 , metallglänzendes graues Pulver, aus den höheren Oxyden durch Reduction mit Kalium. Es verbindet sich mit Chlor direct zu $VOCl_3$ und wird nicht von reinen Säuren, sondern nur von Königswasser gelöst. Wegen dieses, einem metallischen Elemente vollkommen entsprechenden Verhaltens wurde das Oxyd lange als

das metallische Vanadin angesehen. — Eine saure Lösung des Vanadindioxyds lässt sich auf indirectem Wege so gewinnen, dass man die schwefelsaure Lösung des Pentoxyds mit Zink oder Natriumamalgam reducirt.

Vanadindichlorid $(VCl_2)_n$, bildet sich in apfelgrünen, glimmerähnlichen, hexagonalen Tafeln beim Durchleiten des Tetrachloriddampfes mit Wasserstoff durch eine schwachglühende Röhre. Sehr hygroskopisch.

Vanadintrioxyd, V_2O_3 , metallglänzendes schwarzes Pulver, aus dem Pentoxyd beim Glühen in einem Wasserstoffstrom; an der Luft oxydirt es sich unter Sauerstoffaufnahme zu Tetroxyd. Seine grüne, schwefelsaure Lösung lässt sich auch gewinnen, wenn man diejenige des Pentoxyds mit Magnesium reducirt. Vanadintrichlorid, $(VCl_3)_n$, bleibt bei der Destillation des Tetrachlorids in hellrothen, hygroskopischen Tafeln zurück.

Vanadintetroxyd, V_2O_4 , durch langsame Oxydation des Trioxyds, bildet ein mikrokristallinisches, glänzendes, indigoblaues Pulver und ist in Säuren mit derselben Farbe löslich. Man kennt eine Anzahl von Salzen, welche das vierwerthige Radical „Divanadyl, V_2O_2 “ enthalten und intensiv blaue Färbung besitzen, z. B.:



Mit Basen gibt das Vanadintetroxyd die Hypovanadate, z. B. $V_4O_9Na_2 + 7H_2O$.

Vanadintetrachlorid, VCl_4 , direct aus Metall und Chlor, oder beim wiederholten Ueberleiten von Vanadyltrichlorid mit Chlorgas über eine rothglühende Schicht von Zuckerkohle. Dunkelrothe, bei 154° unter Chlorabsplaltung siedende Flüssigkeit.

Vanadinpentoxyd, V_2O_5 . Man scheidet aus der salzsauren Lösung eines natürlichen Vanadats das in Salmiak schwerlösliche Ammoniummetavanadat, $VO_3(NH_4)$, ab, glüht es und reinigt das so erhaltene Pentoxyd auf geeignete Weise vollständig. Das reine Vanadinpentoxyd, V_2O_5 , bildet glänzende, rothbraune, rhombische Prismen und verhält sich je nach Umständen als schwache Base oder als Säureanhydrid.

Mit Säuren bildet das Pentoxyd Salze, welche das dreiverthige Radical „Vanadyl, VO “ enthalten z. B. Vanadylsulfat, $(VO)_2(SO_4)_3$, zerfließliche rothbraune Krystallmasse; Vanadyltrichlorid, $VOCl_3$, durch Erwärmen des Pentoxyds mit Kohle in einem Chlorstrom, gelbe Flüssigkeit (Sdp. 127°), die durch Wasser in Vanadinsäure übergeführt wird.

Mit Basen gibt das Vanadinpentoxyd Ortho-, Pyro- und Metavanadate, welche den phosphorsauren Salzen entsprechen, sowie noch höher condensirte Polyvanadate. Das Natriumorthovanadat, $VO_4Na_3 + 12H_2O$, sechsseitige Säulen, ist isomorph mit Natriumorthophosphat. — Natriumpyrovanadat, $V_2O_7Na_4 + 18H_2O$, entsteht aus dem vorigen durch Kochen mit Wasser und Ausfällen mittelst Alkohol. — Natriummetavanadat, VO_3Na , durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 und CO_3Na_2 , gibt beim Kochen mit Wasser Natriumtetravanadat, $V_4O_{11}Na_2 + 9H_2O$, grosse rothe Tafeln.

Mit Schwefel bildet Vanadin die Sulfide V_2S_2 , V_2S_3 , V_2S_5 ; mit Stickstoff die Nitride VN und VN_2 .

51. Niob.

Nb = 93.9.

Niob und Tantal finden sich in den Columbiten und Tantaliten fast stets gemeinschaftlich als niob- oder tantalsaure Salze, deren Gemenge während einiger Jahrzehnte nicht als ein solches erkannt wurde, bis die Arbeiten Rose's (1844) und Anderer den Sachverhalt klarlegten. Bisweilen kommen die niobsauren Salze auch tantalfrei vor.

Leitet man die Dämpfe des reinen Niobpentachlorids zugleich mit Wasserstoff durch eine glühende Röhre und erhitzt das Product noch-

53. Erbium.

Er = 166.

Das Atomgewicht dieses seltenen Metalls, welches ein graues, Wasser zersetzendes Pulver bildet, wurde von Cleve zu 166 bestimmt. Das Erbiumoxyd, Er_2O_3 , neben Yttriumoxyd aus Gadolinit darstellbar, besitzt eine sehr schöne Rosafarbe, ist langsam in Säuren löslich und hat das specif. Gew. 8.64. Das nicht flüchtige Oxyd gibt eigenthümlicherweise beim Glühen ein sehr charakteristisches Spectrum von hellen Linien, die den dunklen Streifen entsprechen, welche das Absorptionsspectrum der Salze aufweist. Die Salze haben eine intensiv rothe Färbung, z. B. $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ u. s. w.; sie sind isomorph mit den Yttriumsalzen und Didymsalzen.

54. Tantal.

Ta = 182.5.

Das Tantal kommt stets in Gemeinschaft mit dem Niob (s. o.) vor. Das Element selbst kennt man nicht mit genügender Sicherheit; von Berzelius wird es als schwarzes Pulver (sp. G. 10.08) beschrieben, das an der Luft zu Ta_2O_5 verbrennt. Die Tantalverbindungen werden aus den Tantaliten mit Hilfe des schwerlöslichen Kaliumtantalfluorids, $\text{TaF}_5 \cdot 2 \text{KFl}$, isolirt. Letzteres erhitzt man mit concentrirter Schwefelsäure auf 400° , zieht das Kaliumsulfat mit Wasser aus und erhält aus dem Rückstand, einer Verbindung des Oxyds mit Schwefelsäure, das Tantalpentoxyd, Ta_2O_5 , durch Glühen — je nach der angewandten Temperatur als amorphes oder krystallinisches weisses Pulver. Die Tantalsäure, TaO_3H , bildet die in Wasser unlöslichen Tantalate. Tantalpentachlorid, TaCl_5 , schmilzt bei 211° und verflüchtigt sich bei 242° . Durch Erhitzen des Chlorids in Ammoniakgas erhält man das Tantalnitrid, Ta_3N , welches vorübergehend für das Metall gehalten wurde. Die übrigen Verbindungen des Tantals gleichen vollständig denjenigen des Niobs und reihen sich damit an die Elemente der Stickstoffgruppe an.

Gruppe IVa. Titangruppe.

Die vorwiegend metallische Untergruppe der mittleren Verticalreihe des periodischen Systems (vgl. Tab.) enthält die vierwerthigen Elemente (Titan-Zirkonium-Cerium-Thorium), deren Verschiedenheit von der anderen Untergruppe derselben Verticalreihe (Silicium-Germanium-Zinn-Blei) nach allen Richtungen hin keine sehr bedeutende zu sein scheint. Ueberhaupt wird der Unterschied im Gesamtverhalten dieser Untergruppen nach der Mitte des Systems zu immer geringer — am beträchtlichsten ist er für die äusseren Verticalreihen des Systems. Wie vom Silicium bis zum Blei, nimmt auch vom Titan zum Thorium mit wachsendem Atomgewicht der basische Charakter der einzelnen Elemente immer mehr zu, so dass das Thordioxyd, ThO_2 , sowie dessen Oxydhydrat keine Salze mehr mit Alkalien, wohl aber mit starken Säuren zu bilden vermag.

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum
Titan	48.1	?	nicht geschmolzen	?
Zirkonium	90.6	4.15	höher als Silicium	21.5
Cerium	140.3	6.73	sehr hoch	20.9
Thorium	232.5	11	sehr hoch	21.1

55. Titan.

$$\text{Ti} = 48.1.$$

Ein noch unbekanntes Metall wurde von Gregor 1789 im Menachanit oder Titaneisen entdeckt; andererseits fand Klaproth 1795 im Rutil ein neues Element, das er Titan nannte; 1797 wies er die Identität desselben mit dem „Menachine“ nach. Aus Titandioxyd, TiO_2 , bestehen drei ganz verschieden krystallisirende Mineralien: der Rutil, meist dunkelrothe quadratische Säulen, zu Zwillings- und Drillingskrystallen an einander gelagert; der Brookit, verschiedenartig gefärbte rhombische Tafeln; der Anatas, schwarzblaue oder gelbbraune quadratische Octaeder. Der rhombische Perowskit ist titansaure Kalk TiO_3Ca , und das mit Eisenglanz Fe_2O_3 , isomorphe Titaneisen $(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ ein Sesquioxyd, in welchem sich Eisen und Titan vertreten können. Das Titaneisen trifft man in oft sehr grossen rhomboëdrischen Krystallen (Norwegen, Amerika), in den aus Drusen und rosettenförmigen Gruppen bestehenden „Eisenrosen“ (St. Gotthard), sowie als mikroskopischen Gemengtheil in sehr vielen Gesteinen. Mit dem Zirkonium findet sich das Titan in verschiedenen Silicaten und in deren Zersetzungsproducten, also auch im Boden; trotz dieser Verbreitung gehört es aber doch zu den seltenen Elementen.

Freies Titan erhält man vielleicht durch Glühen von Natrium mit Kaliumtitanfluorid, TiF_6K_2 , im Wasserstoffstrom als graues, dem durch Wasserstoff reducirten Eisen ähnliches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Licht zu Dioxyd verbrennt, sich mit den Halogenen erst beim Erwärmen verbindet, siedendes Wasser langsam zersetzt und von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird. Da sich das Titan in der Hitze mit Stickstoff verbindet, sind jedoch die Schwierigkeiten bei seiner Isolirung noch nicht völlig überwunden worden.

Man kennt 3 Oxydations- und Chlorationsstufen des Titans.

1. Titanmonoxyd, Ti_2O_3 , entsteht in schwarzen prismatischen Krystallen, wenn man das Dioxyd im elektrischen Ofen schmilzt. Titandichlorid, Ti_2Cl_4 , schwarze, bei Rothglut flüchtige, sehr hygroskopische und leicht entzündliche Masse. Aus dem Sesquichlorid bei 440° mit Wasserstoff, indem Spaltung in das flüchtige Tetrachlorid und kaum flüchtige Dichlorid eintritt: $2 \text{Ti}_2\text{Cl}_6 = 2 \text{TiCl}_4 + \text{Ti}_2\text{Cl}_4$. Durch Ammoniak wird aus der Lösung des Dichlorids Titanmonoxydhydrat, $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{H}_4$, als höchst oxydirbares schwarzes Pulver ausgefällt.

2. Titandioxyd (Titansäureanhydrid), TiO_2 , wird am leichtesten beim Glühen der Oxydhydrate als amorphes, weisses unschmelzbares Pulver erhalten. Aus dem nach verschie-

denen Methoden darstellbaren Dioxyd bekommt man ganz nach Belieben, je nach der angewandten Temperatur, die eine oder die andere der drei in der Natur auftretenden Formen. Beispielsweise erhält man durch schwaches Glühen des Titantetrachlorids oder Tetrafluorids mit Wasserdampf künstlichen Anatas, bei verstärkter Hitze (bis zu 1040°) Brookitkrystalle und beim heftigsten Glühen Rutil. In Säuren ist das Dioxyd nicht löslich, ausgenommen die wässrige Flusssäure. Die natürlichen Titandioxyde schliesst man durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat auf, löst in kaltem Wasser und kocht diese Lösung, wobei sich Titanoxydhydrat, als sehr schwache Base, ausscheidet. Man entfernt etwa beigemengtes Zinndioxyd durch ammoniakalisches Schwefelammonium und hierauf die in Eisensulfid und Mangansulfid übergeführten Metalle mit Salzsäure. — Titantetrachlorid, TiCl_4 , beim Glühen von Titandioxyd mit Kohle, im Chlorstrom, ist eine farblose Flüssigkeit vom specif. Gew. 1.76 und 0° und dem Siedep. 136.5° . An der Luft raucht es und löst sich in Wasser wie das Zinntetrachlorid unter starker Erwärmung; mit Ammoniak verbindet es sich zu Titanchloridammoniak, $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{NH}_3)_4$. — Titantetrabromid, TiBr_4 , Schmp. 39° ; Sdp. 230° . — Titantetraiodid, TiI_4 , rothe Octaeder oder Schuppen. Schmp. 150° . — Titantetrafluorid, TiF_4 , sehr zersetzliche Oeltropfen; die Lösung des Titandioxyds in Flusssäure enthält TiF_6H_2 , Titanfluorwasserstoff, dem SiF_6H_2 entsprechend und mit diesem isomorphe Salze gebend. — Titandioxyd- oder Titansäurehydrat, TiO_2H_2 , fällt mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung des Tetrachlorids als weisses Pulver, das man an der Luft trocknet. Im Exsiccator erhält man TiO_2H_2 . Beim Erhitzen gehen diese Hydrate unter plötzlichem Erglühen in Dioxyd über (s. o.). Von den Hydraten leiten sich die titansauren Salze oder Titanate ab; Kaliumtitanat, TiO_3K_2 , gelbe krystallinische Masse entsteht beim Schmelzen des Dioxyds mit CO_3K_2 , wird durch kaltes Wasser in ein saures Salz (Dikaliumorthotrititanat) und freies Alkali zerlegt. Calciumtitanat, TiO_3Ca , bildet den Perowskit (s. o.); andere Salze entsprechen den „Polytitansäuren“ in ähnlicher Weise, wie die Silicate den Polykieselsäuren. Mit starken Säuren bilden die Titanoxydhydrate andererseits, als schwache Basen, Salze, die meistens durch Wasser zerlegt werden; man kennt z. B. ein normales Titandisulfat, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; ein basisches Titansulfat, $\text{TiO}(\text{SO}_4)$; u. s. w.

3. Titansesquioxyd, Ti_2O_3 , erhält man durch Glühen des Dioxyds im Wasserstoffstrom; seine gewöhnlich kupferrothen Krystalle sind isomorph mit Eisenglanz Fe_2O_3 . Titansesquichlorid, Ti_2Cl_3 , aus Tetrachlorid mit Wasserstoff in glänzend violetten Blättchen; aus der wässrigen Lösung scheiden Alkalien das sich sofort oxydierende braune Sesquioxydhydrat ab. Dieser Verbindungsreihe entspricht auch ein Titansesquisulfat $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$. Das Titaneisen ist aus dem Sesquioxyd des Titans und demjenigen des Eisens zusammengesetzt.

Die den drei Oxydationsstufen entsprechenden Sulfide Ti_2S_3 , TiS_2 (goldgelbe luftbeständige Blättchen) und Ti_2S_2 sind auf trockenem Wege darstellbar.

Mit Stickstoff verbindet sich das metallische Titan bei erhöhter Temperatur (800°) direct zu Stickstofftitan, Ti_2N_2 . Wenn man Titandioxyd in trockenem Ammoniakgas glüht, entsteht ein blaues metallglänzendes Pulver (TiN_2 ?); durch Erhitzen von Titanchloridammoniak erhält man rothe metallglänzende Blätter, Ti_3N_4 , die früher für metallisches Titan gehalten wurden; u. s. w. Bei der Verarbeitung titanhaltiger Eisenerze bildet sich im Hohofen das Stickstoffcyanantitan, Ti_3CN_4 , in stark glänzenden, rothgelben Würfeln. Das im elektrischen Ofen neuerdings dargestellte Titancarbid, TiC , ist wie das analoge Siliciumcarbid (S. 105 u. 269) eine schön krystallinische, selbst gegen heisses Wasser beständige Substanz.

Die drei höheren Glieder der Titangruppe: Zirkonium, Cerium und Thorium haben durch ihre Verwendung für das Gasglühlicht (s. u.) wesentlich an Interesse gewonnen und konnten namentlich die Oxyde der beiden letzteren bei steigendem Bedarf auch entsprechend leicht zugänglich gemacht werden.

56. Zirconium.

Zr = 90.6.

Die seltene Zirconerde wurde 1789 durch Klaproth in einem ihrer hauptsächlichsten Vorkommenisse, dem Zircon, SiO_4Zr , entdeckt; die chemische Identität des Hyacinths mit dem Zircon wies der Genannte 1795 nach. An einzelnen Orten, namentlich in Nord-Carolina, findet man den Zircon in grösseren Ablagerungen. Das Metall wird durch Reduction von ZrFl_6K_2 mit Na, Zn oder Mg isolirt, und bildet entweder ein schwarzes, amorphes, sich an der Luft entzündendes Pulver, oder, nach dem Umkrystallisiren aus weissglühendem Aluminium, glasglänzende antimonähnliche Blättchen vom spec. Gew. 4.15, die vom Sauerstoff selbst bei Rothglut noch nicht angegriffen werden, im Knallgasgebläse jedoch verbrennen. Von den meisten Säuren wird es schwierig angegriffen; leicht gelöst wird es nur von Flusssäure.

Zircondioxyd, Zirconerde, ZrO_2 . Verhält sich je nach Umständen als Säureanhydrid oder als schwache Base. Der Zircon wird aufgeschlossen, und die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak gefällt, worauf man Zirconoxydhydrat, ZrO_2H_2 , als voluminösen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag erhält. Beim Erhitzen geht derselbe unter Erglühen in das wasserfreie Zircondioxyd, ZrO_2 , über, ein weisses, sehr hartes und nicht schmelzbares Pulver, das ähnlich wie Calciumoxyd im Knallgasgebläse ein blendendes weisses Licht liefert: Zirconlampe (Fig. 139). Zirconerde ist wie Zinn-dioxyd dimorph und wird krystallisirt entweder in quadratischen Prismen (spec. Gew. 5.7) isomorph mit Zinnstein und Rutil, oder hexagonalen Tafeln (spec. Gew. 4.9) erhalten. Das auf trockenem Wege ($\text{ZrO}_2 + \text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{ZrO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_2$) gewonnene krystallinische Natriumzirconat, ZrO_3Na_2 , wird durch Wasser nicht gelöst, sondern unter theilweiser Entziehung des Alkalis zerlegt. — Zirconiumchlorid, ZrCl_4 , weisse sublimirbare Substanz; Zirconiumfluorid, ZrFl_4 , gibt mit anderen Fluoriden gut charakterisirte Doppelsalze. — Zirconiumsulfat, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, weisses, in Wasser lösliches Salz. — Zirconiumsilicat, ZrSiO_4 , findet sich in der Natur, als (wenn rein, farblos) Zircon oder (durch Eisen-oxyd roth gefärbt) als Hyacinth, in schönen, quadratischen Krystallen. Zirconiumcarbid, ZrC , ist den Carbiden SiC und TiC völlig ähnlich.

Fig. 139.



Gasglühlicht.

Für das neuerdings vielfach verwandte Gasglühlicht (Auerbrenner; vgl. S. 107) hat man zuerst hauptsächlich die Zirconerde benutzt. Später, nach Auffindung grösserer Monazitlager, konnte man auch die anderen „seltene Erden“ zu dem gleichen Zwecke verwerthen. Der monocline Monazit ist ein leicht aufschliessbares Cer-Thoriumphosphat, in welchem ein wesentlicher Theil der Cererde durch Didymmerde und Lanthanerde ersetzt wird. Schon seit Jahrzehnten kennt man sporadische wenig bedeutende Fundorte dieses Minerals. Als dasselbe von praktischem Interesse wurde, gelang es, auch grössere Mengen davon im Gneiss- und Granitschutt der Küsten Brasiliens, ganz besonders aber im Sand der Flüsse von Nord- und Südcarolina aufzufinden. Die nach Europa gelieferten Monazitsande bestehen zu etwa 70 Proc. aus Monazit. Der Monazit hat z. B. die folgende procentische Zusammensetzung: 28.3 Cererde, 15.8 Di-

dymerde, 13·3 Lanthanerde, 5·6 Thonerde — 26·0 Phosphorsäure, 3 Titansäure, sowie wenig Eisenoxyd, Kieselsäure und andere Oxyde. Besonders werthvoll für das Gasglühlicht ist die Thonerde, die ein bläulichweisses Licht ausstrahlt. Die brauchbarsten Glühstrümpfe bestehen aus einer Mischung von 99 pCt. Thonerde und 1 pCt. Cererde; zu ihrer Herstellung imprägnirt man gestrickte Baumwollschläuche mit einer 28–30 procentigen Lösung der in vorstehendem Verhältniss gemischten Nitate, trocknet an der Luft und verascht sodann das salzartige Gewebe. Die anfänglich weiche und biegsame Asche wird durch stärkeres Erhitzen zusammengesintert und gehärtet, behält hierbei jedoch die Form dünner Membranen, die leicht in Weissglut versetzt werden. Bei der letzten Operation gibt man den „Strümpfen“ die übliche, oben geschlossene Gestalt und befestigt sie sodann mit Hilfe eines Asbestfadens an den in der Mitte des Gasbrenners befindlichen Magnesia- oder Thonstift. Für Gasglühlicht wird ausserdem noch der (bereits früher für die Zirconlampe, s. o. gebrauchte) Zircon — mit blendend weisser Lichtabgabe beim Erhitzen — aus Nord-Carolina verarbeitet.

Zur Gewinnung der seltenen Erden aus Monazit entzieht man dem Gemenge der Erden zunächst Thonerde und Cer (das als unlösliches basisches Sulfat abgeschieden wird) und führt das zurückbleibende Gemisch von Lanthan und Didym in Ammoniumdoppelsalze über: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, sowie $\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 2(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Diese werden durch oft wiederholte fractionirte Krystallisation getrennt, wobei nach Auer von Welsbach auch das Didym in zwei neue Bestandtheile, Neodym und Praseodym (s. o.) zerfällt.

Es liefert nach Mac Kean ein Auerbrenner, je nach Zusammensetzung des Strumpfs, die folgenden Lichtungen (HL Hefnerlicht = 0·86 Normalkerzen):

Thonerde, bläulichweisses Licht von	31·56 HL =	27·14 Norm. Kerzen.
Lanthanerde, reinweisses Licht von	28·23 HL =	24·28 „ „
Yttererde, gelblichweisses Licht von	22·96 HL =	19·75 „ „
Zirconerde, weisses Licht von	15·36 HL =	13·21 „ „
Cererde, röthliches Licht von	5·02 HL =	4·32 „ „

Nach Haitinger (1891) leuchtet auch ein inniges moleculares Gemisch von Thonerde und Chromoxyd, bei anhaltendem Glühen mit intensivem Licht; nach starkem Erhitzen bildet dasselbe einen rosarothern Körper, dem ein hohes Lichtemissionsvermögen zukommt. Versuche zur Herstellung von Leuchtkörpern wurden noch in mannigfacher Weise ausgeführt. Wenn z. B. die Oxyde des Rutheniums, Rhodiums, Vanadiums im Zustande äusserst feiner Zertheilung mit grösseren Mengen unschmelzbarer Oxyde (Kalk, Zirconerde) gemischt sind und diese Mischung durch eine nicht leuchtende Flamme erhitzt wird, so scheint gleichzeitig Oxydation und Reduction einzutreten und ein intensives Licht wird ausgesandt.

57. Cerium.

Ce = 140·3.

Dieses Element findet sich in zahlreichen schwedischen Mineralien und wurde in einem solchen 1803 gleichzeitig von Klaproth sowie von Berzelius und Hisinger entdeckt; die Benennung „Cerium“ für den neuen Grundstoff und „Cerit“ für dessen Darstellungsmaterial wurde im Hinblick auf den kurz vorher beobachteten Planeten Ceres gewählt. Aus der rohen sog. Cererde konnte Mosander freilich 1842 noch andere Oxyde, diejenigen des Lanthans und Didyms (= des späteren Neodyms + Praseodyms) abtrennen. Durch anhaltendes Kochen der salpetersauren Lösung der gemischten Ceritoxyde mit höchst ver-

dünnter Schwefelsäure fällt das Cer grösstentheils als basisches Sulfat aus, und lässt sich so von Lanthan und den Didymen trennen.

Die Cersalze werden jetzt aus dem Monazit (s. d.), der für das Gasglühlicht verarbeitet wird, in sehr grossen Quantitäten abgeschieden.

Das mit Hilfe der Elektrolyse aus dem Chlorid gewonnene metallische Cerium ist eisengrau und höchst dehnbar; spec. Gew. 6.73. Dem Cerium wurde von Mendelejeff die ihm im periodischen System zukommende Stelle angewiesen, wonach sein Atomgewicht 140 ist und das Element als vierwerthig auftritt.

An der Luft verbrennt das schon durch oberflächliche mechanische Einwirkungen entzündliche Metall mit hellstem Glanze zu Cerdioxyd, CeO_2 , citronengelbes unlösliches Pulver, das man auch durch Einleiten eines Chlorstroms in das Gemisch der Oxyde erhält. Demselben entsprechen die gelbbraunen Cerverbindungen; u. a. das Cerisulfat, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, schwefelgelb krystallisirend, dem durch viel Wasser die Säure theilweise unter Bildung von basischen Sulfaten entzogen wird. Durch Flusssäure erhält man aus dem Dioxyd das Certetrafluorid, $\text{CeF}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Ausserdem kennt man noch das Cersesquioxid, Ce_2O_3 , am leichtesten zugänglich durch Glühen des Carbonats oder Oxalats im Wasserstoffstrome, und die diesem entsprechenden, kaum gefärbten Ceroverbindungen, u. a. das Cerosulfat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, weisses Salz mit wechselndem Krystallwassergehalt; Cerchlorid, Ce_2Cl_6 , aus dem Metall und Chlor, oder aus Oxyd, Kohle und Chlor entstehend; eine farblose, krystallinische hygroskopische und leicht schmelzbare Masse.

Das neuerdings im elektrischen Ofen aus CeO_2 und Kohle gewonnene Cercarbid, CeC_2 , gibt mit Wasser Acetylen (75 Proc.), Methan (21 Proc.) und Aethylen, sowie eine kleine Menge von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen.

58. Thorium.

Th = 232.5.

Die Thorerde, ThO_2 , welche mit der Zirconerde die grösste Aehnlichkeit hat, tritt nur sehr selten in Silicaten auf; zuerst wurde das Thorium 1828 von Berzelius im seltenen norwegischen „Thorit“, $\text{SiO}_4\text{Th} + 2 \text{H}_2\text{O}$, beobachtet, welcher etwa 60 Proc. Thorerde enthält. Neuerdings wird die Thorerde in bedeutenden Mengen aus Monazit (s. d.) fabrikmässig für die sog. Glühstrümpfe der Auerbrenner dargestellt. Brasilianischer und carolinischer Monazitsand tritt in grossen Mengen auf und enthält 3–4% Thoroxyd. Wenn man ein Gemenge der seltenen Erden des Monazits mit Lampenruss im Chlorstrom erhitzt, so verflüchtigt sich Thoriumtetrachlorid, während die schwer flüchtigen Chloride der Cergruppe zurückbleiben. Man isolirt das Metall durch Erhitzen des Kaliumdoppelchlorids mit Natrium oder Kalium in einem verschraubbaren schmiedeeisernen Cylinder, und bekommt so ein graues, glimmerndes Krystallpulver vom spec. Gew. 11. Der jedenfalls sehr hohe Schmelzpunkt des Thoriums wurde noch nicht beobachtet. An der Luft verändert sich das Metall beim Erhitzen auf 100–120° nicht, bei höherer Temperatur verbrennt es jedoch mit glänzender Feuererscheinung zu Thorodioxyd, ThO_2 , welches das spec. Gew. 10.2 hat und beim Zusammenschmelzen mit Borax in der Krystallform des Zinnsteins SnO_2 und Rutil TiO_2 erhalten wird. Das Thorodioxyd, sowie das Oxydhydrat ThO_4H_4 , bilden keine Salze mit Alkalien, wohl aber mit starken Säuren. Thoriumchlorid, ThCl_4 , zerfliesslich, sublimirt mit rectangulären Tafeln und hat bei 1060° die normale Dampfdichte; mit den Alkalichloriden gibt es leicht lösliche Doppelsalze. Thoriumnitrat, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus Wasser in quadratischen Pyramiden. Thoriumsulfat, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, direct aus Thorit mit Schwefelsäure, scheidet sich aus wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen mit wechselndem Krystallwassergehalt ab. Thoriumoxalat, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, ist unlöslich in

Wasser, kaum löslich in Oxalsäure und verdünnten Mineralsäuren; zur Darstellung reiner Thorerde ist es sehr geeignet.

Nächst dem Uran hat das Thorium unter den bisher bekannten Elementen das höchste Atomgewicht. Zwar ist die Maximalwerthigkeit des Urans, entsprechend dessen Stellung in der sechsten Gruppe, eine höhere, als diejenige des vierwerthigen Thoriums; dagegen ist für beide Elemente die Aehnlichkeit analog zusammengesetzter Verbindungen eine grosse, und tritt beispielsweise im Isomorphismus von Thordioxyd und Urandioxyd, von Thoriumsulfat und Uransulfat zu Tage.

Zirconium, Cerium und Thorium vereinigen sich nach Cl. Winkler im Augenblick ihres Freiwerdens, beim Erhitzen ihrer Oxyde mit Mg in einer Wasserstoffatmosphäre, sehr energisch mit Wasserstoff.

Zirconiumwasserstoff, Zr_4H_8 , entsteht als schwarze, mit Magnesia mechanisch verunreinigte Masse, aus Dioxyd mit Mg in Wasserstoff.

Cerwasserstoff, Ce_4H_8 , braunrothe mit Flamme brennende Masse, gemengt mit MgO , aus CeO_2 und Mg in Wasserstoffgas.

Thorwasserstoff, Th_4H_8 , grauschwarze Masse, Magnesia enthaltend. Verbrennt unter Flammenbildung und äusserst lebhaftem Erglühen.

Thoriumcarbid, ThC_2 , gleicht ganz dem Carbid.

Gruppe IIIa. Seltenerer Erdmetalle.

Die vier dreiverthigen Erdmetalle Scandium, Yttrium, Lanthan und Ytterbium, sowie deren Sesquioxyde M_2O_3 , stehen im ganzen Verhalten ihrem Vorderglied im System, dem Aluminium, resp. der Thonerde, Al_2O_3 , sehr nahe. In der Natur erscheinen diese Elemente äusserst selten, und finden sich fast ausschliesslich in einigen spärlich auftretenden, und dazu noch recht complicirt zusammengesetzten nordischen Mineralien: als Silicate im Cerit, Orthit, Gadolinit. Ihre Trennung, Isolirung und auch die Darstellung reiner Verbindungen gehören zu den schwierigeren, zum Theil noch nicht oder nur wenig vollkommen gelösten chemischen Aufgaben. Daher ist auch das an sie sich knüpfende Interesse ein wesentlich theoretisches, da sie im Uebrigen die ihnen zugewiesene Stelle im periodischen System ebenso gut ausfüllen, wie die wichtigeren Glieder anderer Gruppen. Nebenher haben indessen neuerdings Yttrium und Lanthan eine praktische Bedeutung erlangt durch die Verwendbarkeit ihrer Oxyde zu Beleuchtungszwecken (S. 442).

	Atomgewicht	Specif. Gew. des Oxyds
Scandium . .	44	3.86
Yttrium . . .	88.9	5.05
Lanthan . . .	138.3	6.48
Ytterbium . .	173	9.175

Die Namen Yttrium (S. 445.) und Ytterbium (S. 446), ferner Terbium und Erbium (S. 438) sind abgeleitet von Ytterby, dem Fundort des Gadolinit, in dem diese Elemente zuerst aufgefunden wurden.

Das **Terbium** ist im nordcarolinischen Samarskit in etwas reichlicherer Menge enthalten. Sein Oxyd bildet ein orangerothes Pulver, das sich in Salzsäure unter Chlor-

entwicklung löst; anscheinend ist es identisch mit den Oxyden des sog. „Philippiums“ und „Mosandriums“. Vorläufig ist es schwierig, dem Terbium eine Stelle im System einzuräumen.

Das letztere gilt auch von Decipium, das von Delafontaine ebenfalls im Samarskit entdeckt wurde und farblose Verbindungen gibt.

59. Scandium.

Sc = 44.

Das sehr seltene Scandium, welches 1879 von Nilson und von Cleve entdeckt wurde, beansprucht ein besonderes Interesse, weil es eines der Elemente ist, deren Existenz von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems mit allen ihren Eigenschaften vorausgesagt wurde. Es findet sich besonders im Euxenit und Gadolinit, wurde jedoch noch nicht in metallischem Zustande isolirt. Das Scandiumoxyd, Scandinerde, Sc_2O_3 , ist ein weisses, lockeres, unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 3.86 und in concentrirter Salz- oder Salpetersäure beim Kochen löslich; das Funkenspectrum des Chlorids ist sehr schön und zeigt eine grosse Zahl von hellen Linien. Aus den Lösungen wird Scandiumhydrat gefällt, im Ueberschuss kaustischer Alkalien unlöslich. Scandiumnitrat krystallisirt in kleinen Säulen. Scandiumsulfat, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, kleine, kugelförmige Aggregate von Prismen, bildet ein Kaliumscandiumsulfat $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, welches sich in Wasser nur schwierig, in überschüssiger Kaliumsulfatlösung gar nicht auflöst.

60. Yttrium.

Y = 88.9.

Dieses seltene Erdmetall ist im Gadolinit von Ytterby als Silicat (mit etwa 35 Proc. Y_2O_3) neben mehreren anderen Erden enthalten. Von anderen Oxyden lässt es sich durch die Löslichkeit seines Kaliumdoppelsulfats leicht trennen. Es wurde namentlich von Cleve untersucht, der auch sein Atomgewicht feststellte. Das Metall, ein graues, politurfähiges Pulver, verbrennt mit glänzendem Licht zu glutbeständigem weissen Yttriumoxyd, Y_2O_3 , spec. Gew. 5.05; von Säuren wird dasselbe unter Bildung gut krystallisirender Salze gelöst. Das gallertartige Oxydhydrat absorbirt CO_2 . Yttriumsulfat, $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, durchsichtige monocline Krystalle. Yttriumchlorid, $\text{YCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, lässt sich in langen Prismen krystallisirt erhalten.

Da das Yttriumoxyd (Yttererde) schon bei verhältnissmässig niedrigen Hitzegraden ein sehr intensives gelblichweisses Licht ausstrahlt (S. 442), ist das Yttrium ebenfalls von Bedeutung für das Gasglühlicht geworden.

Yttriumcarbid, YC_2 , zerfällt mit Wasser in ähnlicher Weise wie Cercarbid (S. 443) und Thoriumcarbid.

61. Lanthan.

La = 138.3.

Von Mosander wurde 1839 in der rohen Certerde neben dem Cer das bis dahin übersehene Lanthan (vom *λανθάνειν* verborgen sein) aufgefunden. Die Lanthanerde wird neuerdings für das Gasglühlicht fabrikmässig aus dem Monazit (s. d.), nach Abscheidung

von Cer und Thorium, durch fractionirte Krystallisation der Doppelnitrate isolirt. Lanthan ist ein weisses h mmerbares Metall vom spec. Gew. 6.16, das mit hellstem Glanze zu Lanthanoxyd, La_2O_3 , weisses Pulver vom spec. Gew. 6.48, verbrennt. Dieses Oxyd vereinigt sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu einem alkalisch reagirenden und CO_2 absorbirenden Hydrat LaO_3H_3 .

Lanthancarbonat, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, kleine sechsseitige Schuppen.

Lanthannitrat, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, grosse wasserhelle trikline Säulen. Doppelnitrat $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_4.\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, farblose, monocline Krystalle, mit den Didym-salzen isomorph. Lanthansulfat, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, hexagonale Nadeln. Doppelsalz $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$, krystallinischer Niederschlag, löslich im Wasser, unlöslich in Kaliumsulfatlösung.

Lanthancarbid, LaC_2 , zeigt gegen Wasser dasselbe interessante Verhalten, wie die Carbide des Ceriums, Thoriums und Yttriums.

62. Ytterbium.

$\text{Yb} = 173$.

Das Ytterbium findet sich im Gadolinit und namentlich im Euxenit neben Scandium; erhitzt man nach Beseitigung der anderen Substanzen die vermischten Nitrate von Scandium und Ytterbium, so nimmt das Scandium zuerst unlösliche Form an. Das Scandium gibt ausserdem ein unlösliches Kaliumdoppelsulfat, das Ytterbium dagegen ein lösliches. Das Atomgewicht dieses seltenen Erdmetalls wurde von Nilson zu 173 bestimmt. Ytterbiumoxyd, Yb_2O_3 , bildet ein weisses, glutbest ndiges Pulver vom spec. Gew. 9.175. Dasselbe liefert süss schmeckende, krystallisirbare Salze wie z. B. $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$, aus deren Lösungen durch Ammoniak gelatinöses Oxydhydrat ausgef llt wird, welches wie die anderen Erden der Gruppe Kohlendioxyd anzieht.

Auch die seltenen Erdmetalle, soweit sie in dieser Richtung gepr uft werden konnten, bilden Wasserstoffverbindungen, die sich durch Beständigkeit in sehr hohen Temperaturen auszeichnen.

Lanthanwasserstoff, La_4H_6 , aus Lanthandioxyd und Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre, bildet (mit Magnesia vermengt) ein dunkelgraues Pulver, das sich an der Luft unter Bildung einer Wasserstoffflamme entzünden lässt.

Yttriumwasserstoff, Y_4H_6 . Eine Mischung von Yttriumoxyd und Magnesium absorbirt bei Glühhitze Wasserstoff; das bräunlich graue Product enthält 13 Proc. Yttriumwasserstoff und verbrennt an der Luft mit deutlicher Flammenbildung.

Gruppe IIa. Alkalische Erdmetalle.

Während die an Beryllium und Magnesium durch das System angeschlossene Untergruppe des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers Elemente von kleinem Atomvolum und daher verhältnissmässig geringer chemischer Energie aufweist, in denen jedoch der metallische Charakter in physikalischer Hinsicht sehr deutlich hervortritt — kennt man noch eine zweite Untergruppe (Calcium-Strontium-Baryum), welche besonders durch ihr chemisches Verhalten sich vollständig an Beryllium und Magnesium anreicht.

	Atomgewichte	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum
Beryllium . .	9.05	1.64	über 900°	5.5
Magnesium . .	24.36	1.75	über 700°	13.9
Calcium . . .	40.00	1.578	bei Rothglut	25.3
Strontium . .	87.62	2.5	bei schwacher Rothglut	35.0
Baryum . . .	137.43	3.75	sehr hoch	36.7

Die Erdalkalimetalle — so benannt von ihrer Mittelstellung zwischen den Alkali- und den eigentlichen Erdmetallen — finden sich in der Natur stets in Form von Salzen. Calcium, Strontium und Baryum haben grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und ihre Oxyde, die alkalischen Erden, vereinigen sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu starken Basen, die mit allen Säuren vollkommen neutrale Salze bilden. In dieser Beziehung zeigen sie mit zunehmendem Atomgewicht eine ähnliche Steigerung wie die Alkalimetalle, so dass das Barythydrat, BaO_2H_2 , die stärkste Base der Gruppe ist, die sich leicht in Wasser löst und auch beim Glühen die Elemente des Wassers energisch zurückhält. Andererseits wird das schwächer basische Kalkhydrat, CaO_2H_2 , nur schwer von Wasser aufgenommen und geht beim Erhitzen leicht in Aetzkalk, CaO , über. Von den Alkalimetallen unterscheiden sich Calcium, Strontium und Baryum durch die mehr oder weniger vollständige Unlöslichkeit ihrer Carbonate, Phosphate und Sulfate. Gerade diese nicht löslichen Salze bilden für alle drei genannten Metalle auch die (neben Silicaten) wichtigsten natürlichen Vorkommnisse, und haben ferner Bedeutung für die qualitative und quantitative Analyse der Erdalkalimetalle. In Wasser leicht löslich sind deren Halogenverbindungen (ausgenommen die Fluoride), sowie die Nitrate und Acetate. Diese Salze haben eine vielfache Verwendung.

Die beiden ersten Glieder der ganzen Verticalgruppe des periodischen Systems, Beryllium und Magnesium (S. 308 ff.), nehmen gegenüber den drei letzten, unter einander vollkommen übereinstimmenden eigentlichen Erdalkalimetallen (Calcium-Strontium-Baryum) eine ähnliche Sonderstellung ein, wie das Lithium und Natrium gegenüber (Kalium-Rubidium-Caesium). Während Calcium, Strontium und Baryum das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegen, ist das für Beryllium und Magnesium selbst bei der Siedetemperatur des Wassers kaum mehr der Fall. Die Oxyde und Oxydhydrate des Berylliums und Magnesiums sind in Wasser nahezu unlöslich; die letzteren geben ihren Wassergehalt äusserst leicht ab; besonders das Magnesium steht in seiner Luftbeständigkeit und in seinem Gesamtverhalten der Untergruppe (Zink-Cadmium-Quecksilber) nahe, mit der es auch weiter oben bereits (S. 309) eingehender behandelt worden ist. Das Anfangsglied Beryllium hat ferner wie schon früher erwähnt wurde (S. 308), grosse Aehnlichkeit mit den Erdmetallen und nähert sich diesen in derselben Weise, wie das Lithium den Erdalkalimetallen.

63. Calcium.

$$\text{Ca} = 40.0.$$

Schon in sehr alten Zeiten hat man den Kalk und das Brennen der Kalksteine gekannt, wie dies aus der frühzeitigen Anwendung des Mörtels zum Bauen hervorgeht; als Merkmal des Kalks betrachtete man seine Eigenschaft, nach dem Brennen sich mit Wasser zu erhitzen und ätzend zu werden. Im 17. Jahrhundert kannte man bereits die Fällung, welche eine Auflösung von Kalkerde in verdünnten Säuren mit Schwefelsäure gibt. Erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts unterschied man mit Sicherheit den Kalk von anderen, mit wesentlich abweichendem Verhalten ausgestatteten Erdarten, so dass Bergman bereits 1782 die Schwererde (Baryt), Bittererde, Kalkerde, Thonerde und Kieselerde als einfache, nicht weiter zerlegbare Erdarten aufführen konnte. Die richtigen Ansichten über die Zusammensetzung des kohlensauren Kalks und der Grund, aus welchem er beim Brennen kaustisch wird, wurden 1755 von Black dargelegt; dass der kohlensaure Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser löslich ist und deshalb in den natürlichen Gewässern vorkommt, entdeckte Cavendish 1767.

In Bezug auf Verbreitung in der Natur steht das Calcium mit in vorderster Reihe (S. 265). Am massenhaftesten tritt der kohlensaure Kalk CO_3Ca auf, in schönen, überaus formenreichen Krystallen als hexagonal-rhomboëdrischer Kalkspath oder als rhombischer Arragonit; ferner in Varietäten des Kalkspaths als Marmor oder Kalkstein in mächtigen Gebirgsszügen und Schichten, als versteinerungsreicher Muschelkalk und in den Formen des faserigen Kalksinters (Sprudelstein, Tropfstein, Stalactiten). Die Kreide besteht aus mikroskopischen Kalkscheibchen und Foraminiferenschalen. Mit Magnesiumcarbonat zusammen bildet der Kalkstein den gleichfalls in mächtigen Lagern auftretenden Dolomit. Die Mergelgesteine bilden der Hauptsache nach ein Gemenge von Kalkstein mit Thon; von Kalkmergel spricht man bei vorwiegendem Kalkgehalt (bis 75 Proc. Kalkstein auf 25 Proc. Thon), von Thonmergel bei vorwiegendem Thongehalt (bis zu 80 Proc. Thon); als bituminösen Mergelschiefer bezeichnet man einen durch beigemengtes Bitumen dunkelgrau bis schwarz gefärbten Mergel, mit geradelaufender oder wellenförmiger Schieferung. Das Calcium des Calciumcarbonats ist oft in isomorpher Mischung theilweise durch andere Metalle ersetzt, wie z. B. im Braunspath, $\text{CO}_3(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})$. Beträchtliche Mengen von Calcium finden sich auch als Sulfat, im monoclinalen Gyps $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Phosphorit, normales Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, findet sich in der Natur in grossen Mengen, namentlich auf der Halbinsel Florida; als Phosphat mit Chlorid zu einem Doppelsalz vereinigt im Apatit, $3[(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3] + \text{CaCl}_2$. Der Fluorit oder Flussspath, CaF_2 , tritt namentlich oft als Begleiter von Erzlagerstätten auf. Als reiner kiesel-saurer Kalk SiO_3Ca erscheint der Wollastonit, oder Tafelspath; weit wichtiger ist aber das Vorkommen des Calciumsilicats als Bestandtheil einer grossen Anzahl der wichtigsten Doppelsilicate.

In den Gewässern erscheint neben dem Calciumcarbonat noch das Sulfat; Calciumsalze sind für den Aufbau des Pflanzen- und Thierorganismus unentbehrlich; so bestehen Knochen und Zähne grösstentheils aus Calciumphosphat neben Carbonat und Fluorid. In den Korallen, den Muschel- und Eierschalen überwiegt das Carbonat.

Ein künstliches Doppelsilicat des Calciums, ohne welches die Chemie vielleicht nie zu dem geworden wäre, was sie jetzt ist, bietet sich im Glase dar, welches in der Regel aus Calcium-Natrium- oder Calcium-Kalium-Silicat besteht (s. u.).

Das Metall des Kalks, das Calcium, wurde zum ersten Male 1808 von Davy durch Elektrolyse isolirt; man erhält es, indem man durch geschmolzenes Chlorcalcium, dem man zur Erleichterung des Schmelzens Chlorstrontium zugegeben hat, den galvanischen Strom hindurchgehen lässt; als positiven Pol verwendet man Kohle, als negativen einen Eisendraht, an welchen sich das ausgeschiedene Metall anhängt. Dies Verfahren ist indessen auch heute noch nicht leicht ausführbar, da der Process hohe Stromdichte und (wegen der Schwerschmelzbarkeit des Metalls) hohe Temperatur an der Kathode fordert, dagegen zur Schonung der Schmelzgefässe die Schmelze selbst nicht zu hoch erhitzt werden darf. — Calcium wird auch in Freiheit gesetzt, wenn man 7 Theile Calciumjodid mit 1 Theil Natrium in einem eisernen Tiegel mit festgeschraubtem Deckel zur Rothglut erhitzt. — Im elektrischen Ofen schmilzt der Kalk und wird dann durch Kohle zu Calcium reducirt, das sich aber sofort mit weiterer Kohle zu Calciumcarbid (s. d.) verbindet.

Das Calcium ist ein hellgelbes Metall vom specif. Gew. 1.5778, dehnbar und hämmerbar, härter als Zinn und an trockener Luft sehr beständig. Es schmilzt erst bei Rothglut und verbrennt bei dieser Temperatur mit lebhaftem Glanz zu Oxyd. An feuchter Luft wird es rasch oxydirt und zersetzt das Wasser schon bei niedriger Temperatur. Für sein Spectrum (vgl. d. Spectraltafel), welches ziemlich complicirt ist und in Folge von Veränderung der in die Flamme eingebrachten Salze einen gewissen Mangel an Constanz zeigt, sind besonders charakteristisch die sehr intensive grüne Linie β und die helle Orangelinie α .

Calciumwasserstoff, Ca_2H_2 , wurde bisher nur gemischt mit Kalk und Magnesia erhalten. Ein solches Gemenge entsteht, wenn man CaO und Mg in einer, von einem Kipp'schen Apparate aus sich selbstthätig ergänzenden Wasserstoffatmosphäre erhitzt, wobei 61.5 Proc. des Calciums in die Wasserstoffverbindung übergehen (Winkler 1891). Entwickelt mit Wasser auf's Heftigste Wasserstoff, und entflammt sich beim Erhitzen im Sauerstoffstrom mit schwacher Explosion.

Sauerstoffverbindungen des Calciums.

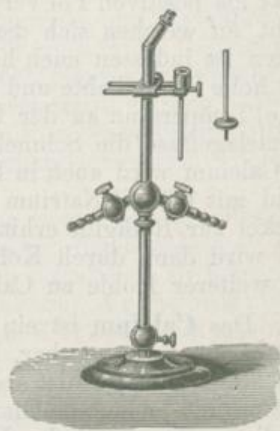
Kalk (Calciumoxyd, Aetzkalk, ungelöschter Kalk), CaO . Die Darstellung von Aetzkalk durch Erhitzen („Brennen“) von kohlen-saurem Kalk (Kalkstein oder Marmor): $\text{CO}_3\text{Ca} = \text{CO}_2 + \text{CaO}$, darf wohl als eine der frühesten chemischen Operationen betrachtet werden, welche der Mensch ausgeübt hat. Damit die Zersetzung vollständig sei, muss das gebildete CO_2 ungehindert entweichen können. Das Kalkbrennen

geschieht in Meilern, Gruben oder Oefen (Fig. 140). Bei continuirlichem Betrieb trägt man entweder den Kalkstein und den Brennstoff in abwechselnden Schichten von oben ein und entfernt den allmählich heruntersinkenden fertigen Aetzkalk unten durch passende Oeffnungen; oder man füllt oben in den Schacht nur Kalkstein auf und verbrennt das Heizmaterial unten in Rostfeuerungen, so dass die heissen Flammengase den mit Kalkstein gefüllten Schacht durchziehen. Am reinsten er-

Fig. 140.



Fig. 141.



hält man den Kalk natürlich beim Glühen reiner Materialien, wie von gefälltem Calciumcarbonat oder Calciumnitrat (aus letzterem in Würfeln). Der Kalk bildet eine weisse, amorphe Masse, ausnahmsweise hat man ihn in Würfeln beobachtet, wie sie bei sehr heftigem Glühen des Nitrats entstehen. Er ist selbst im Knallgasgebläse unschmelzbar und zum Weissglühen erhitzt, strahlt er ein blendend weisses Licht aus (Fig. 141): Drummond'sches Kalklicht. Bei etwas über 2000° (im elektrischen Ofen) verflüchtigt sich der Kalk und bildet an den kälteren Stellen des Tiegels schöne Krystalle. Bei noch höheren Temperaturen (ca. 3000°) schmilzt und siedet er; beim Erstarren ist sein Gefüge krystallinisch.

Benutzt man zum Brennen einen mergelartigen Kalkstein, so enthält der gebrannte Kalk auch kleinere oder grössere Mengen von Thon, Magnesia u. s. w. und löscht sich in Folge dessen weit weniger leicht: derartiger Kalk wird als „magerer“ bezeichnet, im Gegensatz zu „fettem“, welcher mit Wasser leicht zu pulverförmigem Kalkhydrat zerfällt.

Kalkhydrat, Calciumoxydhydrat, (gelöschter Kalk), Ca(OH)_2 . Äetzkalk CaO vereinigt sich mit etwa dem drittel Gewicht Wasser unter grosser Wärmeentwicklung: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$;

die Ausführung dieser chemischen Operation nennt man „Löschen des Kalks“. Das so erhaltene Kalkhydrat bildet, indem der Kalk beim Löschen gewöhnlich zerfällt, ein lockeres weisses Pulver, den „gelöschten Kalk“, vom specif. Gew. 2.08. In Wasser ist derselbe schwer löslich, in der Kälte noch leichter als in der Wärme, indem 100 Theile desselben bei $15^{\circ} = 0.15$ Theile und bei $100^{\circ} = 0.07$ Theile Calciumoxyd zu einer alkalisch reagirenden Lösung, dem Kalkwasser aufnehmen.

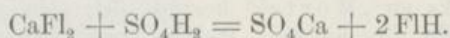
Trägt man in ein bestimmtes Wasserquantum mehr Kalkhydrat ein, als sich darin lösen kann, so erhält man einen alkalischen Kalkbrei, bei geringerer Consistenz auch die Kalkmilch genannt. Der Kalk ist eine starke Base und gibt mit Säuren die Calciumsalze. Auf Grund seiner basischen Eigenschaften findet das Kalkhydrat Verwendung für die Darstellung von Chlorkalk, von Alkalien und Ammoniak, in der Industrie der Fette und des Zuckers, in der Gerberei. Das Kalkwasser zieht aus der Luft Kohlendioxyd an und trübt sich dann unter Abscheidung von Calciumcarbonat, weshalb es auch als Reagenz zum Nachweis des Kohlendioxyds benutzt wird.

In Folge der Anziehung von Kohlendioxyd aus der Luft bildet der Kalkbrei allmählich eine steinharte Masse, worauf die uralte Verwendung des Kalks zu „Mörtel“ beruht. Als solchen bezeichnet man ganz allgemein die Bindemittel, welche zum Zusammenhalten oder äusseren Verputz der Bausteine dienen. Der gewöhnliche Luftmörtel ist ein Gemisch von Kalkbrei mit Quarzsand; das Erhärten findet zunächst durch Eintrocknen des Gemisches statt, dann aber, und dieses ist das wesentliche, durch langsame Umwandlung des Kalkhydrats in Calciumcarbonat an der kohlendioxydhaltigen Luft, unter gleichzeitiger Wasserabgabe. Der Sand dient dazu, die Bildung von Rissen zu vermeiden, zu welchen erhärtender Kalkbrei in Folge starken Schwindens neigt; er erleichtert ausserdem dem Kohlendioxyd den Zutritt, der indessen bei sehr dickem Mauerwerk oft nach Jahrhunderten noch nicht vollendet ist, wie man sich leicht an dem noch Vorhandensein wasserlöslichen, alkalisch reagirenden Kalkhydrats überzeugen kann. Der gewöhnliche Mörtel ist unter Wasser nicht verwendbar; als Wassermörtel werden geglühte, und dann zu staubförmigem Pulver zermahlene Kalk-Thonerdesilicate oder thonhaltige Kalksteine benutzt, welche die noch nicht genügend aufgeklärte Eigenschaft haben, Wasser unter dauerndem Erhärten zu binden; es sind das die sogenannten Cemente. Amorphe Kieselsäure und Kalk erhärten mit Wasser unter Bildung von Calciumsilicat; und anscheinend ist der Process beim Erhärten der Cemente ein ähnlicher. Den bei weitem wichtigsten „Portlandcement“, welcher seinen Namen von der Aehnlichkeit seiner Farbe mit der des Portlandsteins hat, kennt man erst seit 1824. Einen ganz vorzüglichen, widerstandsfähigen Mörtel liefert auch der magnesiahaltige gebrannte Dolomit (Trier'scher Kalk), der namentlich von den Römern zur Herstellung ihrer nahezu unverwüsthlichen Bauwerke benutzt wurde.

Calciumdioxyd, CaO_2 , wird erhalten, indem man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu überschüssigem Kalkwasser hinzufügt. Es scheidet sich Calciumsuperoxydhydrat $\text{CaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ in quadratischen Tafeln ab, die in Wasser schwer löslich sind und an der Luft verwittern.

Halogenverbindungen des Calciums.

Calciumfluorid (Fluorcalcium, Flussspath oder Fluorit), CaF_2 . Dem Flussspath begegnet man in der Natur in reichlicher Menge, namentlich als Begleiter von Metalladern (Silber- und Bleigängen, sowie Zinnerzlagernstätten); in derben Massen bildet er mächtige Gänge. Fluorit findet sich in kleinen Mengen auch in den Pflanzen, in den Knochen und Zähnen. Seinen Namen erhielt er davon, dass er schon frühzeitig bei der Verhüttung von Erzen als Schmelz- oder Flussmittel benutzt wurde, da er in starker Glühhitze unzersetzt schmilzt. Reiner Flussspath krystallisirt in farblosen Würfeln, Octaedern und anderen Formen des regulären Systems; meistens ist er jedoch roth, gelb, grün, blau oder violett gefärbt. Fluorcalcium ist in Wasser so gut wie unlöslich, in verdünnten Säuren wenig löslich. Man erhält es in kleinen durchsichtigen Krystallen beim Eingiessen einer 10-procentigen Chlorcalciumlösung in eine kochende 0.5-procentige Lösung von Fluorkalium. Beim Erwärmen leuchtet der Flussspath im Dunkeln, wovon sich der Ausdruck „Fluorescenz“ ableitet. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Flussspath, besonders in fein gepulvertem Zustande mit Leichtigkeit zerlegt:



Chlorcalcium, Calciumchlorid, CaCl_2 . Beim Auflösen von kohlen-saurem Kalk in Salzsäure: $\text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{ClH} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Chlorcalcium erhält man als Nebenproduct bei der Ammoniaksodabereitung und mehreren anderen Processen in beträchtlichen Mengen. Beim starken Eindampfen der Lösung erhält man ein nach dem Erkalten in grossen hexagonalen Prismen anschliessendes Salz, das bei 29° schmelzende und zerfliessliche Hydrat, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. In Wasser (sowie in Alkohol) ist dieses Hydrat äusserst löslich und absorbirt bei seiner Lösung sehr viel Wärme. Mischt man dasselbe bei 0° als Pulver (10 Thle.) mit Schnee (7 Thle.), so sinkt, indem sich diese „Kältemischung“ verflüssigt, die Temperatur auf -51° , so dass selbst grössere Quecksilbermassen gefrieren. Aus solchen Mischungen lässt sich das Hydrat durch Eindampfen bis auf die Siedetemperatur 127° wiedergewinnen. Im Vacuum verliert das Hydrat 4 Mol. H_2O , die beiden letzten entweichen erst bei 200° . Hierbei bildet sich eine weisse Masse, poröses Chlorcalcium, CaCl_2 ; dasselbe schmilzt bei 806° , wobei ein kleiner Theil in CaO umgewandelt wird, falls die Luft Zutritt hat. Beim Erstarren bildet das geschmolzene Chlorcalcium eine compacte, krystallinische, fluorescirende Masse vom spec. Gew. 2.205. In dieser Form, sowie auch als poröses Chlorcalcium zieht es Feuchtigkeit und Wasser mit grösster Begierde an, so dass an der Luft liegende Stücke alsbald zu einem Syrup zerfliessen; man benutzt deshalb das Chlorcalcium zum Trocknen von Flüssigkeiten und Gasen, in Exsiccatoren u. s. w. Chlorcalcium absorbirt Ammoniak, indem sich ein lockeres Pulver bildet, wahrscheinlich $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$; zum Trocknen vom Ammoniakgas lässt es sich daher nicht verwenden.

Calciumbromid und Calciumjodid sind zerfliessliche Salze.

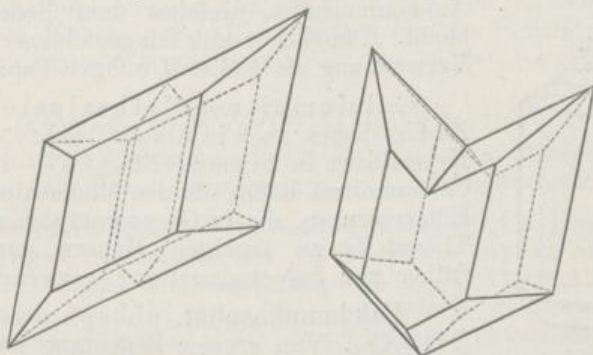
Der Chlorkalk, welcher als ein von ClH und ClOH sich ableitendes Doppelsalz aufzufassen ist, wurde bereits gelegentlich der unterchlorigen Säure mit hinreichender Ausführlichkeit besprochen. Chlorkalk dient zum Bleichen der Gespinnstfasern, als oxydirendes Antisepticum und Desinfectionsmittel, zur Darstellung des Chloroforms, sowie von Farbstoffen; seltener zur Darstellung von Sauerstoff oder Chlor u. s. f.

Salze des Calciums mit Oxysäuren.

Calciumsulfid, schwefligsaurer Kalk, SO_2Ca . Wird aus einer Calciumlösung durch ein neutrales Sulfid als weisser Niederschlag gefällt, der zur Lösung 800 Theile Wasser braucht. Das Hydrat SO_3Ca

Fig. 142.

Fig. 143.

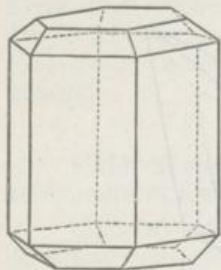


+ $2\text{H}_2\text{O}$ bildet sechsseitige Säulen. Im Grossen gewinnt man es durch Ueberleiten von SO_2 über wasserhaltiges Kalkhydrat. In einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd löst sich das Calciumsulfid leicht auf; diese Lösung wird in grossen Mengen zur Herstellung von Holzzellstoff aus Holz für Papierfabriken benutzt.

Calciumsulfat, schwefelsaurer Kalk, SO_4Ca . Findet sich in der Natur wasserfrei als Anhydrit, in rhombischen Krystallen, gewöhnlich mit Steinsalz und Gyps in den Stücken und Lagern der Salzgebirge. Reichlicher ist das Vorkommen als wasserhaltiger Gyps $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, ein sehr verbreitetes Mineral, das in farblosen, durchsichtigen monoclinen, leicht Zwillinge bildenden Krystallen (Gypsspath, Marienglas) (Fig. 142, 143.), oder schön körnig krystallinisch (Alabaster), oder in derben Massen und weniger rein (dichter Gyps, meist thonhaltig) auftritt. Gyps findet sich auch in der Ackererde und den meisten Gewässern. Auf Zusatz von Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat zu einer nicht allzu verdünnten Kalksalzlösung bildet sich ein Niederschlag $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$; in Wasser ist derselbe sehr schwer, je nach der Temperatur des Lösungsmittels in mehr oder weniger hydratisirtem Zustande löslich (sog. Gypswasser): 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 0.19$ Theile SO_4Ca , bei $40^\circ = 0.214$ Theile, bei $100^\circ = 0.174$ Theile. In Alkohol ist das Calciumsulfat unlöslich. Weit leichter als von reinem

Wasser wird das Calciumsulfat von manchen Salzlösungen, sowie von verdünnten Mineralsäuren aufgenommen. Im Luftstrom verliert der Gyps schon bei 80° Wasser, sonst bei 110 bis 120°; man erhält so den gebrannten Gyps, welcher sich mit Wasser unter Erwärmung wieder vereinigt und dabei erhärtet. Wurde der Gyps bis 200° erhitzt, so ist er todtegebrannt, verbindet sich mit Wasser nur langsam und ohne zu erhärten; bei 500° geht der Gyps dagegen in eine hydraulische Modification über, die sich mit Wasser freilich nur äusserst langsam verbindet, dann aber eine alabasterartig glänzende, sehr harte Masse liefert; die letztere geht bei 150° wieder in gewöhnlichen gebrannten Gyps über. Auf diesen Erscheinungen beruht die Herstellung von Gypsabgüssen, Gypsverbänden, die Benutzung des Gypses zum Kitten etc. Als Düngmittel beruht die Wirksamkeit des Gypses wohl hauptsächlich auf der Ueberführung von Ammoniumcarbonat in das schwer flüchtige Ammoniumsulfat, welches dem Boden erhalten bleibt. Künstlicher oder feingemahlener Gyps findet Verwendung als Füllstoff billiger Papiersorten.

Fig. 144.

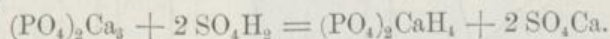


Calciumnitrat, Kalksalpeter $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$. Zerfliessliches, auch in Alkohol leicht lösliches Salz. Krystallisirt in Prismen $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$. Das Calciumnitrat bildet oft den Mauersalpeter, weisse Efflorescenzen, die in Gegenwart sich zersetzender Thierstoffe an feuchten Mauern entstehen und früher zur Salpeterbereitung verwendet wurden.

Calciumphosphat, phosphorsaurer Kalk, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$. Von grosser Bedeutung ist das mineralische Vorkommen dieses unlöslichen Salzes als Phosphorit; ferner findet es sich mit Fluorcalcium als Apatit: $3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 + \text{Ca}(\text{Cl}, \text{Fl})_2$, hexagonale flächenreiche Säulen oder Tafeln (Fig. 144), die sich auch künstlich auf trockenem Wege erzeugen lassen. Das normale Calciummorthosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, bildet zu etwa 80 Proc. den anorganischen Hauptbestandtheil der Knochen, mit Calciumcarbonat und etwas Fluorcalcium. Auf nassem Wege erhält man reines, in Wasser nahezu unlösliches Calciumphosphat beim Fällen einer mit Ammoniak versetzten Chlорcalciumlösung durch Natriumphosphat, als weissen, gelatinösen Niederschlag, der sich aus Essigsäure krystallisiren lässt. Calciumphosphat löst sich leicht in allen Säuren, sogar schon in kohlendioxydhaltigem Wasser (unter Bildung von $(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4$, s. u., und $2\text{CO}_2\text{Ca}$), wodurch die leichte Aufnahme in den Pflanzenkörper und die Anhäufung in den Samen bedingt ist; auch durch Gegenwart mancher Salze wird das Calciumphosphat löslich. Das gefällte Calciumphosphat wird durch Wasser beim Kochen, sehr langsam sogar schon in der Kälte zersetzt, indem ein unlösliches basisches und ein sich lösendes saures Phosphat entstehen.

Einfach saures Calciumphosphat, $\text{PO}_4\text{CaH} + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallinischer, in Wasser unlöslicher, in Essigsäure schwer löslicher Niederschlag, beim Vermischen einer mit Essigsäure angesäuerten Calciumchloridlösung mit einer solchen von gewöhnlichem Phosphorsalz.

Zweifach saures Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, erhält man als mässig (in 200 Th. H_2O) lösliches Salz in glänzenden rhombischen Tafeln aus einem der beiden vorigen Salze durch Auflösen in Phosphorsäure oder einer anderen Säure und Eindampfen der Lösung. Der Rückstand wird mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator krystallisirt. Das Wasser entweicht bei 100° ; bei 200° tritt Zerfall des Salzes in Wasser, Pyrophosphat und Metaphosphorsäure ein ($2(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4 = \text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2 + 2\text{PO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$). Das zweifachsaure Calciumphosphat scheidet beim Kochen mit 40 Th. Wasser unlösliches, einfach saures Phosphat ab und Phosphorsäure bleibt gelöst ($(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{CaH}.2\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4\text{H}_3$). Auch durch Natriumacetat wird aus seiner Lösung das einfach saure Salz gefällt. — Das zweifach saure Salz, auch Monocalciumphosphat genannt, ist technisch von Bedeutung, da es zur Darstellung von Phosphor (s. d.) und künstlichem Dünger dient; mit einer angemessenen Menge von Schwefelsäure erhält man aus den Knochen, den Phosphoriten etc. ein Gemenge von Monocalciumphosphat und Gyps, das man im Handel als „Superphosphat“ bezeichnet:



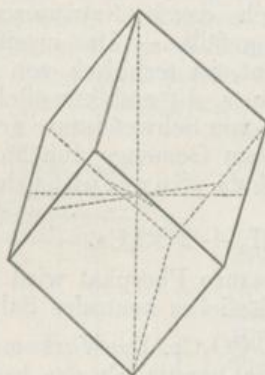
Das in demselben vorhandene leicht lösliche saure Phosphat wird von der Pflanze weit besser aufgenommen, wie unlösliches neutrales Salz.

Calciumcarbonat, kohlensaurer Kalk, CO_3Ca . Das Vorkommen dieser wichtigen Substanz in der Natur wurde bereits, als das bedeutendste des Calciums überhaupt, besprochen. Kalkspath und Arragonit werden seit 1788 trotz ihrer procentisch vollkommen gleichen Zusammensetzung wegen ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften und ihrer abweichenden Krystallform (s. o.) als hervorragendes Beispiel für Dimorphismus betrachtet. Das spec. Gew. des Kalkspaths ist 2.723 und seine Härte wird = 3 gesetzt; der Arragonit hat das spec. Gew. 2.95 und bei demnach etwas stärkerer gegenseitiger Anziehung der Moleküle auch die grössere Härte 3.5. — Fällt man die Auflösung eines Calciumsalzes mit einem Alkalicarbonat, so entsteht ein Anfangs amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Derjenige, den man in Kalkwasser mit CO_2 erhält, geht in der Kälte bald in sehr kleine Kalkspathkryställchen, in der Wärme in solche von Arragonit über.

Beim Glühen zerfällt das Calciumcarbonat bei $5-600^\circ$ in Aetzkalk (s. d.) und Kohlendioxyd: die Dissociation ist aber nur dann vollständig, wenn das letztere entweichen kann. Glüht man das Calciumcarbonat dagegen in einem geschlossenen Gefäss, so schreitet die Zersetzung für jede Temperatur nur bis zu einem bestimmten Druck des entbundenen Kohlendioxyds fort: diese Grenze tritt ein bei 550° für einen Druck von 27 mm, bei 812° für einen Druck von 760 mm. Bei langsamer Abkühlung absorbiert der freigewordene Aetzkalk das Kohlendioxyd wieder vollständig, bei rascher Abkühlung jedoch nicht, da die Verbindungstemperatur von wasserfreiem CaO und CO_2 erst bei Rothglut liegt, und letzteres nicht rasch genug in den ziemlich compacten Kalk hineindiffundiren kann. — In reinem Wasser ist das Calciumcarbonat nicht vollständig unlöslich, bedarf indessen je nach der Tem-

peratur 9—16 000 Thle. desselben zur Lösung; sättigt man das Wasser mit Kohlendioxyd, so löst sich im Liter bei 0° 0.7 g und bei 10° 0.9 g; die Löslichkeit überschreitet jedoch eine Grenze von ca. 3 g nicht, auch wenn man das CO₂ unter starkem Druck in das Wasser hineinpresst. Man muss annehmen, dass Calciumcarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser als Bicarbonat (CO₃H)₂Ca gelöst sei. Erreicht Wasser, welches im Erdinnern mit CO₂ und CO₃Ca sich unter Druck gesättigt hat, die Erdoberfläche, so entweicht die Kohlensäure und das Calciumcarbonat

Fig. 145.



Kalkspath.

Fig. 146.

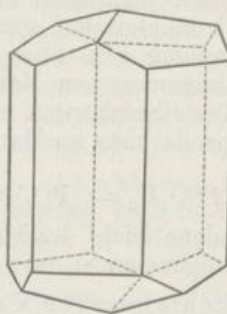
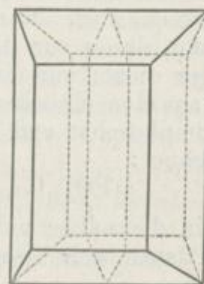


Fig. 147.



Arragonit.

scheidet sich als Kalksinter, Sprudelstein, Tropfstein u. s. w. ab. In der Kälte scheidet eine solche Lösung von Calciumcarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser mikroskopische Kalkspathkryställchen, oberhalb 90° nur Arragonit aus (s. o.).

Calciumsilicat, SiO₃Ca. Aus reinem Calciummetasilicat SiO₃Ca besteht der monocline Wollastonit oder Tafelspath, ein nicht sehr häufiges Mineral. Calciumsilicate finden sich in fast allen kieselsäurereichen Mineralien, in Verbindung mit den Silicaten anderer Metalle. Diese Doppelsilicate, wie Feldspath, Hornblende, Glimmer, sowie auch die überschüssige Kieselsäure als Quarz, finden sich in ausgezeichneten, grossen Krystallen in den äusserst langsam erstarrten Urgebirgen, wie z. B. dem Granit; rascher sind die jüngeren Eruptivgesteine (Basalt, Lava) erstarrt, und bilden demgemäss ein Gemisch kleiner, zuweilen nur mikroskopischer Krystalle; manche sehr rasch abgekühlte Doppelsilicate, die Obsidiane, sind durchsichtig und amorph, und kaum durch krystallinische Ausscheidungen getrübt.

Glas. Ein solches Doppelsilicat ist auch das Glas; es bildet dieses so ausserordentlich wichtige Kunstproduct eine aus dem feurigflüssigen Zustand erstarrte, gegen Wasser und Säuren sehr widerstandsfähige, meistens durchsichtige Vereinigung von Calciumsilicat mit Natrium- oder Kaliumsilicat (Kalkglas); für gewisse Zwecke kann man das Calcium ohne Aenderung der wesentlichsten Eigenschaften auch durch Blei ersetzen (Bleiglas).

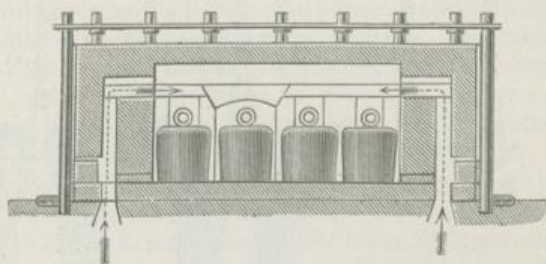
Wie weit die Glastechnik zurückreicht, ist unbekannt. Auf ägyptischen Monumenten aus dem 3. Jahrtausend vor unserer Aera sieht man die Kunst des Glasblasens dargestellt; solches ägyptisches Glas wurde in einer uns näher liegenden Epoche durch die Phöniciier in andere Länder eingeführt. In der römischen Kaiserzeit erzeugte Italien bereits sehr werthvolle Arbeiten; später wanderte die Glasfabrication zugleich mit der Weltherrschaft nach Byzanz; als auch dieses verfiel, wurde für das Mittelalter das handelbeherrschende Venedig die vornehmste Heimstätte der Glasindustrie; von dort aus wurden z. B. die alten Metallspiegel durch Glasspiegel verdrängt. In Böhmen und Deutschland kennt man kleinere Glashütten schon seit dem 10. Jahrhundert; Deutschland ist auch die Heimat der

Glasmalerei. Grosse Glasfabriken entstanden erst später in England und Frankreich; seit 1700 etwa goss man in Frankreich Spiegelglas, das man vorher nur durch Blasen und Walzen geformt hatte. Zur Zeit stehen auch die belgische, österreichische und deutsche Glasfabrication auf einer sehr

hohen Stufe. — Das Glas findet im praktischen Leben eine so ausgedehnte Verwendung, wie kaum ein anderes chemisches Fabricat; für die Chemie, die Naturwissenschaften, die Technik ist es das unentbehrlichste Hilfsmittel geworden. In Folge dessen ist man aber auch immer mehr genöthigt, die seit Jahrhunderten gesammelten empirischen Recepte, den gesteigerten Anforderungen entsprechend, nach rationalen Grundsätzen umzugestalten.

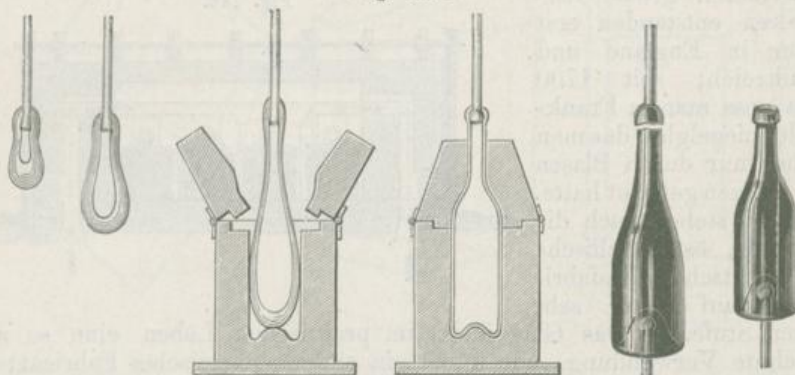
Kali- und Natronsilicate, sogenanntes Wasserglas, sind durchsichtig und amorph, aber wasserlöslich; Kalksilicate lösen sich zwar nicht in Wasser, aber erstarren nach der Schmelze leicht krystallinisch; eine Vereinigung von Alkali- und Kalksilicat zeigt dagegen alle, oben für das Glas angegebenen guten Eigenschaften. Zur Darstellung des Glases schmilzt man, zweckmässig mit Generatorgas-Feuerung und in Oefen aus sorgfältig combinirtem feuerfestem Material, die Rohproducte in geformten und dann gebrannten Häfen aus feuerfestem, kieselsäurereichem Thon bei Weissglut zusammen (Fig. 148). Für das gewöhnliche **Kalkglas** verwendet man ein Gemisch von Kieselsäure (reinstem Quarzsand mit bisweilen 99.7 Proc. SiO_2), Soda oder Pottasche und Kalk (der für weisses Glas eisenfrei sein muss). Die beste Glasmasse hat annähernd die Zusammensetzung eines Doppeltrisilicats: $\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, respective $\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, Natron- (Kalk-)glas resp. Kali- (Kalk-)glas, welche in Procenten enthalten: das Natronglas 75.5 SiO_2 , 12.9 Na_2O , 11.6 CaO ; das Kaliglas 70.8 SiO_2 , 18.3 K_2O , 10.9 CaO ; von derartigem Glas, staubförmig gepulvert, nimmt 10procen-tige Salzsäure auch nach eintägigem Digeriren bei 40 bis 50° kaum 0.1

Fig. 148.



bis 0.2 Proc. auf. Alkalien, selbst in grosser Verdünnung, greifen das Glas wegen ihrer Verwandtschaft zur Kieselsäure stets unter Bildung von Alkalisilicat dagegen relativ stark an. Das Natronglas ist verhältnissmässig leicht schmelzbar und findet daher Verwendung zu Scheiben und Gefässen aller Art. Das Kaliglas, böhmische Glas oder Crown Glas ist schwerer schmelzbar und härter als das Natronglas. Ein zu chemischen Arbeiten sehr geeignetes, gegen starke Salzsäure oder Salpetersäure höchst widerstandsfähiges Glas erhält man, wenn man für den nothwendigen Alkaligehalt zur einen Hälfte Kali, zur anderen Natron verwendet; dieses Natronkaliglas schmilzt leichter als das böhmische und kann daher zu Gefässen aller Art leicht verarbeitet werden.

Fig. 149.



Für die Verarbeitung des Glases ist es von wesentlicher Bedeutung, dass dasselbe keinen scharfen Schmelz- oder Erstarrungspunkt besitzt, sondern ganz allmählich aus dem festen in den leichtflüssigen Zustand übergeht, durch alle Grade der Zähflüssigkeit hindurch; dieser Umstand macht das Glas zu einem der bildsamsten Stoffe. Mit der völlig geschmolzenen Glasmasse giesst man auf gusseisernen Platten grosse Spiegelscheiben, die man schleift und polirt; sowohl die stärksten Glasstäbe und Röhren, wie die feinste Glaswolle gewinnt man durch Ausziehen der weniger heissen, bereits zähflüssigen Masse; Glasröhren fabricirt man in der Weise, dass man Glas an einer meterlangen Eisenröhre, der „Pfeife“ zu einem Kölbchen ausbläst, dessen Boden in der Hitze an ein Hefteisen anklebt, und sodann Pfeife und Hefteisen nach zwei entgegengesetzten Richtungen auszieht; aus derselben zähflüssigen Masse werden alle „Hohlgläser“, wie Flaschen, Kolben, Retorten mit der „Pfeife“ geblasen (Fig. 149); massivere Objecte, wie Teller, dickwandige Trinkgläser, werden aus dem zähflüssigen Glase in Formen gepresst; kleinere Glasscheiben gewinnt man nicht durch Giessen, sondern durch Auswalzen von Glas, welches man vorher durch Blasen in Cylinderform gebracht hat, indem man diese Cylinder vor dem Walzen der Länge nach durchschneidet und aufrollt.

Nicht zu rasches Erkalten der Glasfabricate in einem Kühllofen ist nothwendig, damit das Glas durch die ganze Masse gleichmässig und

frei von Spannungen bleibt und seine Elasticität behält. Allzu langsames, in der Nähe der Erweichungstemperatur länger verweilendes Abkühlen bewirkt das „Entglasen“, d. h. das Krystallinisch- und dadurch Mattwerden des Glases, wobei sich mikroskopische Krystalle bilden, welche mit verschiedenen natürlichen Silicaten identisch sind. Wenn durch die Atmosphären das Alkali, besonders des alkalireichen Glases, ausgewaschen wird, so „erblindet“ das Glas, indem es sich mit einem Ueberzug von Calciumsilicat überzieht; durch Erhitzen mit Salzsäure unter hohem Druck tritt das Erblinden rasch ein.

Das **Bleiglas** (Flintglas, Strass, Krystallglas), als Doppeltrisilicat $\text{PbO} \cdot 3 \text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ mit 53.4 SiO_2 , 32.7 PbO und 13.8 K_2O , oder von ähnlichen Zusammensetzungen, ist farblos, leichter schmelzbar als das Kalkglas, weicher und daher leichter zu schleifen. Freilich ist es auch gegen chemische Einflüsse empfindlicher. Es besitzt starkes Lichtbrechungsvermögen, weshalb man es zu optischen Gläsern, besonders Linsen, verwendet; durch Zusatz von Thallium, Borsäure, Phosphorsäure und Fluoriden sucht man seine Eigenschaften je nach der Benutzung noch zu modificiren. Wegen seines Glanzes braucht man es für Luxusgegenstände; sein schöner Klang macht es geeignet zu Trinkgläsern.

Durch Zusatz von Knochenasche oder Phosphorit zu dem gewöhnlichen Natronglas wird dasselbe undurchsichtig und man erhält das „Milchglas“; ähnliche Gläser bekommt man auch beim Zufügen von Zinnoxid, Kryolith, Flussspath u. s. w. Die Emailgläser sind zinnoxydhaltige Bleialkalisilicate; bisweilen ist auch Bleiarseniat und Aehnliches in ihnen vorhanden. Das oberflächliche Mattätzen des Glases wird durch sehr verdünnte Flusssäure ausgeführt. Durch Auflösen von Metallen oder Metalloxyden in der geschmolzenen Glasmasse, wobei sich gefärbte Doppelsilicate bilden, entstehen gefärbte Gläser; dabei verwendet man Eisenoxydul für das gewöhnliche Grün der Flaschen, Eisenoxyd und Braunstein für Braungelb und Braun, Chromoxyd für ein lebhaftes Grün, Kupferoxyd für mattes Blaugrün, Kobaltoxydul für intensives Blau, Manganoxyd für violettes Glas; schwarze Gläser resultiren durch Zusatz von sehr viel Kobalt, Eisen, Kupfer u. s. w. Mit Hilfe von Goldsalzen fabricirt man das Goldrubinglas; mit Kupfer das rothe Kupferrubin; Aventurin ist ein von zahlreichen kleinen, glänzenden Kupferkryställchen durchsetztes buntes Glas.

Schwefelverbindungen des Calciums.

Schwefelcalcium, Calciummonosulfid, CaS , erhält man durch Glühen von Calciumsulfat mit Kohlenpulver oder im Wasserstoffstrom. Es entsteht auch, wenn man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd über glühenden Kalk leitet; Calciumoxydhydrat geht im Schwefelwasserstoffstrom schon bei 60° in Sulfid über. Das Schwefelcalcium ist eine weisse, amorphe Masse, die sich in Wasser zwar nicht löst, aber langsam mit demselben zu Calciumoxydhydrat und Calciumsulfhydrat zersetzt. Im Dunkeln leuchtet das Schwefelcalcium, wenn es vorher dem Lichte ausgesetzt war. — Die „Sodarückstände“ des Leblancprocess bestehen wesentlich aus Calciumsulfid, und werden ent-

weder nach dem Chanceverfahren (S. 168 u. 343) auf Wiedergewinnung des Schwefels verarbeitet, oder dienen zur Fabrication von unterschwefligsaurem Natron (S. 191 u. 344) oder von Natriumhydrosulfid (S. 348).

Calciumsulfhydrat, $\text{Ca}(\text{SH})_2$. Aus dem vorigen mit Wasser, oder beim Zuleiten von H_2S zu Kalkmilch oder trockenem Calciumoxydhydrat. Das Sulfhydrat bildet äusserst lösliche Prismen, die beim Erwärmen mit Wasser leicht in Oxysulfhydrat $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH}) + 3 \text{H}_2\text{O}$ übergehen; es dient als Enthaarungsmittel in der Gerberei.

Calciumpolysulfide entstehen beim Erwärmen des Monosulfids mit Schwefel und Wasser; beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel; oder wenn man Kalk und Schwefel im Tiegel glüht. Im letzteren Falle erhält man eine graue oder gelbe Masse, die „Kalkschwefelleber“, ein Gemenge von Schwefelcalcium, Calciumpolysulfiden und Calciumsulfat. Durch Säurezusatz wird aus derartigen Lösungen H_2S entwickelt und Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande, als „Schwefelmilch“, ausgefällt; giesst man dagegen umgekehrt die gelösten Polysulfide zu viel verdünnter Säure, so scheidet sich Wasserstoffsulfid (s. d.) ölförmig aus.

Stickstoffcalcium.

Erhitzt man Calciumamalgam in einer trockenen Stickstoffatmosphäre auf dunkle Rothglut, dann erhält man Stickstoffcalcium N_2Ca_3 als braune, bei hoher Temperatur etwas flüchtige Masse. Dieselbe zersetzt sich mit Wasser zu Kalkhydrat und Ammoniak. Analog sind Stickstoffstrontium N_2Sr_3 und Stickstoffbaryum N_2Ba_3 .

Phosphorcalcium.

Calciumphosphid, Ca_3P_2 , bekommt man gemengt mit pyrophosphorsaurem Kalk, wenn man Kalk in einem Tiegel mit durchlöcherter Deckel zum Glühen erhitzt und mit Hilfe eines langen bis zum Tiegelboden hinabgehenden, eisernen Rohrs Phosphorstangen einträgt: $14 \text{CaO} + 14 \text{P} = 5 \text{Ca}_3\text{P}_2 + 2 \text{P}_2\text{O}_5\text{Ca}_2$. Das Präparat dient zur Darstellung von Phosphorwasserstoff (s. d.).

Kohlenstoffcalcium, Calciumcarbid, C_2Ca .

Davy beschrieb bereits 1808 eine Kohlenstoffverbindung des kurz zuvor von ihm entdeckten Metalls Kalium, das Kaliumcarbid; an dieses reihten sich später andere Carbide an, die theils von dem Genannten, ganz besonders aber von Wöhler um 1860 aus Erden und Kohle mit Hilfe von Erhitzung durch den elektrischen Strom dargestellt wurden; zu diesen letzteren Substanzen gehörte auch das von Wöhler durch Erhitzen einer Calcium-Zink-Legirung mit Kohle zum ersten Male erhaltene Calciumcarbid, das neuerdings mit Hilfe der elektrischen Schmelzöfen (S. 270) in grossem Maassstabe gewonnen werden konnte.

Kohlenstoff- oder Acetylencalcium, C_2Ca , entsteht beim viertelstündigen Zusammenschmelzen von Kalk mit Kohle in einem elektrischen Ofen (Moissan, Wilson): $\text{CaO} + 3 \text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$. Dabei

erzeugt der elektrische Flammenbogen eine Temperatur von über 3000°, bei welcher Temperatur das Carbid schmilzt und in Formen abgelassen werden kann, in denen es zu blättrig krystallinischen Massen erstarrt.

Calciumcarbid liefert mit Wasser schon bei der blossen Berührung stromweise reines Acetylen (Wöhler 1862), das auf diesem Wege sowohl im Kipp'schen Apparat, wie auch technisch dargestellt werden kann. Im Sauerstoffstrom entzündet, verbrennt C_2Ca mit hellem Licht zu CO_2Ca . Mit Schwefel gibt es leicht Calciumsulfid und Schwefelkohlenstoff. — Aehnliche Carbide kennt man für Sr und Ba.

Siliciumcalcium.

Siliciumcalcium, $CaSi_2$, bildet sich durch Zusammenschmelzen von Si, $CaCl_2$ und Na unter einer Kochsalzdecke, oder aus Kalk und Kohle mit viel Quarz im elektrischen Ofen. Bleigraue krystallinische Masse oder hexagonale Krystalle. Wird durch Wasser (unter Wasserstoffentwicklung) und die meisten verdünnten Säuren zersetzt.

Für Nachweis und Abscheidung des Calciums benutzt man das kaum lösliche Calciumcarbonat oder das ganz unlösliche Calciumoxalat, indem man in neutraler oder ammoniakalischer Lösung arbeitet. Der nichtleuchtenden Flamme ertheilen Calciumverbindungen eine intensiv gelbrothe Färbung. Gewogen wird das Calcium entweder als Sulfat, Carbonat oder als Aetzkalk (durch starkes Glühen des Carbonats oder Oxalats).

64. Strontium.

Sr = 87.62.

Die Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Strontianverbindungen sind dessen beide mineralischen Vorkommnisse als Strontianit, CO_3Sr , und Cölestin, SO_4Sr . Bald nach der Auffindung des natürlichen Baryumcarbonats glaubte man dieses auch bei Strontian in Schottland gefunden zu haben: Crawford bemerkte jedoch 1790, dass das betreffende Mineral eine eigenthümliche Erdart enthalte, was dann bald bestimmter von mehreren Seiten nachgewiesen wurde. Kleine Mengen von Strontium sind in vielen Arragoniten, Kalkspathen und Kalksteinen enthalten: daher auch in Quellen und Flüssen, sowie im Meer.

Das metallische Strontium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem wasserfreien Strontiumchlorid erhalten, dem etwas Salmiak beigemischt ist; man sorgt dafür, dass das Salz in der Zersetzungszelle zum Schutz der aufsteigenden Metallkugeln von einer noch nicht geschmolzenen Kruste bedeckt ist. Das Strontium ist ein hell messinggelbes Metall, vom spec. Gew. 2.5 und härter als Calcium. Es schmilzt bei beginnender Rothglut. An der Luft oxydirt es sich, entzündet, verbrennt es mit hellem Glanze und zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Strontiumverbindungen sind ausgezeichnet durch die prachtvolle rothe Färbung, welche sie der nichtleuchtenden Flamme ertheilen und zeigen ein Spectrum (vgl. die Spectraltafel) von sechs hellen rothen Linien neben einer orangen und einer blauen.

Strontiumwasserstoff, Sr_2H_2 , entsteht beim Erhitzen von SrO mit Mg in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei 95 Proc. des Strontiums in die mit Magnesia gemengte Wasserstoffverbindung umgewandelt werden. Aeusserst leicht sich oxydirendes und mit Wasser unter Aufbrausen Wasserstoff entwickelndes Pulver.

Sauerstoffverbindungen des Strontiums.

Strontiumoxyd, SrO . Bleibt beim Glühen des Nitrats als poröse, nicht schmelzbare Masse vom spec. Gew. 4.5 zurück; nach sehr heftigem Glühen auch in kleinen Würfeln vom spec. Gew. 4.75. Schmilzt im elektrischen Ofen bei weniger hohen Temperaturen als Kalk.

Strontiumoxydhydrat, Sr(OH)_2 , bildet sich beim Löschen der vorigen Substanz mit wenig Wasser, worin es in der Kälte schwierig, in der Wärme dagegen sehr leicht löslich ist. Nach dem Erkalten der heissen Lösung erhält man Krystalle von $\text{Sr(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, die an der Luft verwittern. Die Rückbildung des Strontiumoxyds erfolgt erst beim heftigen Glühen von Strontiumoxydhydrat. Dieses letztere wird mit Vortheil zur Abscheidung des Zuckers aus der Melasse verwendet.

Strontiumdioxydhydrat, $\text{SrO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn man eine Lösung von Strontiumoxydhydrat mit einer solchen von Wasserstoffperoxyd versetzt.

Halogenverbindungen des Strontiums.

Strontiumchlorid, Chlorstrontium, $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Durch Auflösen des Carbonats in Salzsäure und Concentriren der Lösung in langen, hexagonalen Prismen, isomorph mit dem wasserhaltigen Chlorcalcium; dieselben sind zerfliesslich, auch in Alkohol leicht löslich, und haben einen scharfen und bitteren Geschmack.

Strontiumbromid und Strontiumjodid lösen sich sehr leicht in Wasser, Strontiumfluorid dagegen schwer.

Salze des Strontiums mit Oxyssäuren.

Strontiumnitrat, Salpetersaurer Strontian, $\text{Sr(NO}_3)_2$, wird durch Auflösen des Carbonats in heisser verdünnter Salpetersäure dargestellt. Beim Eindampfen scheidet sich wasserfreies Salz in durchsichtigen Octaedern oder Würfeln aus; in der Kälte bekommt man auch ein krystallwasserhaltiges, monoclin krystallisirendes Präparat $\text{Sr(NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, das jedoch an der Luft verwittert. Strontiumnitrat ist schon in kaltem Wasser leicht löslich; in absolutem Alkohol ist es fast ganz unlöslich. Wegen der prachtvollen rothen Flammenfärbung findet es Verwendung in der Feuerwerkerei.

Strontiumsulfat, SO_4Sr . Findet sich in Sicilien und an anderen Orten in säulenförmigen, rhombischen Krystallen als Cölestin. Aus Strontiumlösungen fällt beim Zugeben von Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat das Strontiumsulfat als weisser Niederschlag, der sich erst in ca. 7000 Theilen Wasser löst, und getrocknet in starker Glühhitze schmilzt. Durch die wässrige Lösung von Alkalicarbonaten wird das Strontiumsulfat schon in der Kälte in Strontiumcarbonat umgewandelt.

Strontiumcarbonat, CO_3Sr . In rhombischen Krystallen, isomorph mit Arragonit, findet sich das Strontiumcarbonat an verschiedenen Stellen als Strontianit. Aus Strontiumlösungen erhält man es als in Wasser unlöslichen weissen Niederschlag durch Fällung mit gelösten Carbonaten. Das Strontiumcarbonat verliert sein Kohlendioxyd schwieriger, wie das Calciumcarbonat; vollständig erst bei Weissglut. Mit einer Salmiaklösung gekocht, geht es in Strontiumchlorid über.

Der Nachweis des Strontiums geschieht mit Hilfe des Carbonats und Sulfats, sowie der rothen Flammenfärbung. Vom Calcium lässt es sich trennen, indem man das Gemisch der Nitrats mit Aetheralkohol behandelt, der nur das Calciumnitrat aufnimmt. Zur quantitativen Abscheidung des Strontiums benutzt man das unlösliche Carbonat, sowie auch das bei Gegenwart von Alkohol ganz unlösliche Sulfat.

65. Baryum.

Ba = 137.43.

Die Aufmerksamkeit wurde dem natürlichen Baryumsulfat, dem Schwerspath, SO_4Ba , bereits im Jahre 1603 zugelenkt, nachdem ein Bologneser Schuhmacher Casciorolo, zufällig beobachtet hatte, dass das Mineral, in welchem er Silber enthalten glaubte, nach dem Glühen seines Pulvers mit Kohle zwar nicht das Edelmetall lieferte, wohl aber eine Substanz (BaS), welche die Eigenschaft hatte im Dunkeln zu leuchten. Die obige Zusammensetzung des „Bologneserspaths“, wie man den Schwerspath zuerst genannt hatte, wurde nach manchen Bemühungen erst erkannt, als Scheele 1774 bei seiner Untersuchung des Braunsteins die Baryterde entdeckt und als eigenthümliche, vom Kalk in ihren Eigenschaften abweichende Erde charakterisirt hatte. Nachdem man bei dieser Veranlassung das Baryumcarbonat, CO_3Ba , durch Fällung auf nassem Wege erhalten und sein wahrscheinliches Vorkommen in der Natur, ähnlich dem des Arragonits oder Kalkspaths, vorausgesagt hatte, entdeckte Withering 1783 ein jene Bestandtheile enthaltendes Mineral bei Leadhills in Schottland, welches dann Witherit genannt wurde und neben dem Schwerspath ein Hauptvorkommen des Baryums in der Natur bildet. Der Name Baryum ist dem Griechischen (βαρύς, schwer) entlehnt.

Das metallische Baryum ist schwer darzustellen; es wird in Form seines Amalgams aus dem Baryumchlorid durch Elektrolyse bei Gegenwart von Quecksilber gewonnen, oder als messinggelbes Metall aus geschmolzenem Baryumchlorid bei Gegenwart von Salmiak. Leichter erhält man das gegen Wasser nicht sehr empfindliche Baryumamalgam durch Eintragen von 4–6 Proc. Natriumamalgam in eine gesättigte, wässrige, auf etwa 90° erhitzte Chlorbaryumlösung; das feste, krystallinische, silberglänzende Baryumamalgam wird in einem Wasserstoffstrom erhitzt, wobei quecksilberhaltiges Baryum zurückbleibt. Das metallische Baryum vom spec. Gew. 3.75, ist noch schwerer schmelzbar als Guss-eisen, an der Luft oxydirt es sich sehr rasch von selbst, verbrennt beim

Erhitzen mit starkem Glanze und zersetzt das Wasser mit grosser Energie ($\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$). Das Spectrum des Baryums (vgl. d. Spectraltafel) ist das complicirteste unter den Spectren der Alkalimetalle und alkalischen Erden; der grünen Flammenfärbung entsprechend enthält es mehrere grüne und daneben noch orangene und rothe Linien.

Baryumwasserstoff, Ba_4H_4 , bildet sich beim Glühen von möglichst reinem Baryumoxyd mit Mg in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei 95 Proc. des Baryums sich mit Wasserstoff verbinden. Das Product bildet eine hellgraue gesinterte Masse, mit mehr als 70 Proc. Ba_4H_4 ; es wird durch Wasser stürmisch unter Wasserstoffentwicklung, und beim Erhitzen in Sauerstoff unter heftiger Entzündung zerlegt.

Sauerstoffverbindungen des Baryums.

Baryumoxyd, Baryt, BaO . Durch schliesslich sehr heftiges Glühen des Nitrats als amorphe Masse, oder in kleinen Würfeln; beim Erhitzen des Barythydrats auf Weissglühhitze in Nadeln vom spec. Gew. 5.32. Schmilzt im elektrischen Ofen etwas leichter als Kalk.

Baryumoxydhydrat, Barythydrat, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Baryumoxyd löscht sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Barythydrat, welches in kaltem Wasser nur wenig (in ca. 20 Thln.), in heissem sehr leicht löslich ist, und sich beim Erkalten seiner warmen, concentrirten Lösung als Hydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ abscheidet. 7 H_2O entweichen leicht, das 8. Mol. bei 100° ; in Rothglut schmilzt das Barythydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unzersetzt, um beim Erkalten krystallinisch zu erstarren. Die wässrige Lösung, Barytwasser, reagirt alkalisch und absorbt aus der Luft begierig CO_2 , indem eine weisse Fällung von Baryumcarbonat entsteht. Als starke Base findet Barythydrat Anwendung zu analytischen Zwecken etc.

Baryumsuperoxyd, BaO_2 . Dieses Präparat wurde von seinen Entdeckern, Gay-Lussac und Thénard, bereitet, indem dieselben bei Dunkelrothglut über Baryt einen Strom von Sauerstoff oder getrockneter Luft leiteten. Dasselbe ist ein fester, grauweisser, in Wasser unlöslicher Körper, der im Vacuum seinen Sauerstoff schon bei etwa 450° wieder abgibt, unter gewöhnlichem Druck erst bei heller Rothglut; das regenerirte Baryumoxyd hat indessen von seiner Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren, erheblich verloren, und büsst dieselbe bei öfterer Wiederholung des Verfahrens allmählich ganz ein. Ein Hydrat, $\text{BaO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, erhält man am besten rein, wenn man das obige, rohe Superoxyd fein zerrieben in verdünnte Salzsäure bis zu deren Neutralisation einträgt, diese Lösung zur Ausfällung der Verunreinigungen (Eisenoxyd, Thonerde etc.), zunächst mit wenig Barytwasser versetzt, und in das klare Filtrat, zum Wasserstoffsuperoxyd, concentrirtes Barytwasser so lange hineingibt, als noch eine krystallinische Ausscheidung von $\text{BaO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ erfolgt. Trocknet man das Hydrat bei 130° , so bleibt reines Baryumsuperoxyd zurück. Baryumsuperoxyd lässt sich auch direct aus Baryumcarbonat fabriciren.

Neuerdings geschieht die Herstellung von Sauerstoff mittels BaO_2 fabrikmässig in folgender Weise: Poröser, aus Baryumnitrat hergestellter Baryt wird in stehenden

Retorten auf etwa 800° erhitzt und kohlenstofffreie, trockene Luft unter einem Drucke von 1 Atm. hindurchgepresst; hierbei geht der Baryt in Superoxyd über. Nach genügend erfolgter Sauerstoffaufnahme wird der Druck derart vermindert, dass eine Luftverdünnung, entsprechend einem Quecksilberdruck von 700 mm, entsteht. Dadurch wird der aufgenommene Sauerstoff wieder abgegeben und in einen Gasometer gepumpt. Eine Operation dauert etwa 10 Minuten und werden täglich deren 140 gemacht. Die Aufnahmefähigkeit des Baryts für Sauerstoff dauert nach diesem Verfahren recht lange und nimmt anfänglich sogar noch zu. Der gewonnene Sauerstoff enthält 90–96 Proc. und wird zur Versendung unter einem Druck von 120 Atmosphären in Stahlcylinder gepresst.

Halogenverbindungen des Baryums.

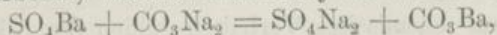
Baryumchlorid, Chlorbaryum, BaCl_2 . Wird am einfachsten durch Auflösen von Witherit (Baryumcarbonat) oder Schwefelbaryum (durch Glühen von Schwerspath mit Kohle gewinnbar) in Salzsäure und Eindampfen der Lösung krystallisiert erhalten; bildet dann farblose, luftbeständige, rhombische Tafeln $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, die sich in ca. 2 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und in ca. 1·3 Thln. Wasser von 100° auflösen; in Alkohol ist es fast unlöslich. Es verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt bei ca. 800° unzersetzt. Chlorbaryum ist von bitterem Geschmack und ein starkes Gift.

Baryumbromid und Baryumjodid lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol; Baryumfluorid ist ein krystallinisches Pulver, schwer in Wasser, leicht in Säuren löslich.

Salze des Baryums mit Oxysäuren.

Baryumnitrat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Durch Auflösen von Baryumcarbonat oder Schwefelbaryum in verdünnter Salpetersäure, oder durch Doppelzersetzung aus gelöstem Baryumchlorid und Natriumnitrat, wobei das ziemlich schwer lösliche Baryumnitrat in Formen des regulären Systems auskrystallisiert. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in ca. 12 Thln. Wasser, bei 100° in 3–4 Thln. Es schmilzt bei Rothglut und zersetzt sich dann in Baryumoxyd, Sauerstoff und Oxyde des Stickstoffs.

Baryumsulfat, Schwefelsaurer Baryt, SO_4Ba . Findet sich im älteren Gebirge, oft Gänge bildend, als Schwerspath oder Baryt, spec. Gew. 4·48, in rhombischen Tafeln. Aus gelösten Baryumsalzen wird es, wenn man die erhitzten Lösungen mischt, durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze als sehr feines weisses, krystallinisches, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlösliches Pulver ausgefällt. Um künstliches oder natürliches Baryumsulfat in lösliche und für analytische oder präparative Zwecke verwendbare Form zu bringen, schmilzt man es mit Alkalicarbonat, wodurch man Baryumcarbonat erhält:

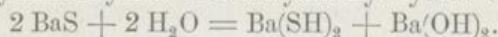


und entzieht der erkalteten Schmelze SO_4Na_2 und CO_3Na_2 (Ueberschuss) mit Wasser; oder man glüht es mit reducirenden Körpern (Kohle, Theer etc.), wobei Schwefelbaryum, BaS , entsteht. — Wegen seiner Unlöslichkeit und seiner scharf hervortretenden Eigenschaften ist das Baryumsulfat das beste Hilfsmittel für Nachweis und quantitative Be-

stimmung des Baryums wie auch der Schwefelsäure auf nassem Wege. Unter der Bezeichnung „Permanentweiss“ benutzt man es als weisse Farbe.

Baryumcarbonat, kohlensaurer Baryt, CO_3Ba . Das natürliche Vorkommen des Baryumcarbonats ist der rhombische Witherit. Aus Baryumlösungen erhält man das Baryumcarbonat mit Alkalicarbonaten leicht rein. Technisch lässt es sich auch aus Schwerspath gewinnen. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, etwas löst es sich dagegen bei Anwesenheit von Kohlendioxyd. Schmilzt erst bei der stärksten Weissglut und gibt selbst dann sein Kohlendioxyd nur langsam ab.

Baryummonosulfid, Schwefelbaryum, BaS , wird im Grossen durch Glühen einer innigen Mischung von 5 Theilen Schwerspath mit 1 Theil Kohle erhalten und bildet ein weisses Pulver, das durch Wasser in Baryumsulphydrat und Baryumoxydhydrat zerlegt wird.



Baryumsulphydrat wird erhalten, indem man Barytwasser mit H_2S sättigt.

Für Erkennung und Abscheidung der Baryumverbindungen dienen das Carbonat und Sulfat; die nichtleuchtende Flamme wird durch flüchtige Baryumverbindungen gelbgrün gefärbt. Vom Calcium und Strontium trennt man das Baryum, indem man das Gemisch der Chloride mit Alkohol behandelt, welcher das Chlorbaryum ungelöst lässt. Durch Gypswasser werden verdünnte Lösungen von Baryum augenblicklich, solche von Strontium erst nach einiger Zeit gefällt; Kalksalze dagegen gar nicht. Die Wägung der Baryumverbindungen erfolgt gewöhnlich in Form von Sulfat oder Carbonat, seltener (um zugleich von Strontium zu trennen) als sehr schwer lösliches Kieselfluorbaryum, SiF_6Ba .

Gruppe Ia. Alkalimetalle.

Die nächststehenden Analogen des Lithiums und Natriums in rein chemischer Hinsicht findet man in der Untergruppe (Kalium — Rubidium — Caesium); die fünf Elemente werden unter der Benennung Alkalimetalle zusammengefasst.

	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter gew. Druck	Atomvolumen Atomgewicht Specif. Gewicht
Lithium . .	7.05	0.59	180°	bei heller Rothglut	11.9
Natrium . .	23.05	0.97	97.6°	ca. 742°	23.7
Kalium . .	39.1	0.865 (15°)	62.5°	ca. 667°	45.2
Rubidium .	85.4	1.52	38.5°	?	56.2
Caesium . .	133.0	1.88 (65°)	26–27°	?	70.7

In Bezug auf chemisches Verhalten bilden die Alkalimetalle den grössten Gegensatz zu den Halogenen: insbesondere sind Kalium, Rubidium und Caesium diejenigen Elemente von sehr hervortretendem elektropositiven und metallischen Charakter, welche diesen letzteren, auch in ihren Verbindungen, zum stärksten Ausdruck bringen. Wie die Halogene treten auch die Alkalimetalle in Folge ihrer grossen Verwandtschaft

zu anderen Körpern stets gebunden, in Form von Salzen auf. Sie oxydiren sich alsbald an der Luft und zerlegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Oxydhydraten. Diese letzteren, auch fixe (feuerbeständige) Alkalien genannt (Ammoniak: flüchtiges Alkali), besitzen die Eigenschaften starker Basen, sind in Wasser mit alkalischer Reaction leicht löslich und vereinigen sich mit den anorganischen und organischen Säuren zu gleichfalls wasserlöslichen Salzen. Die mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, gebildeten Salze reagiren in wässriger Lösung gleichfalls alkalisch. Die chemische Energie dieser Substanzen wächst zugleich mit dem Atomgewicht und Atomvolum, so dass Lithium und Natrium am wenigsten reactionsfähig sind (beispielsweise wird Natrium von trockenem Chlor oder Brom nicht angegriffen), während die drei folgenden Grundstoffe, namentlich das Caesium, mit der grössten Heftigkeit in sehr verschiedenartige chemische Processe eintreten. Hiermit in Zusammenhang steht auch der mit wachsendem Atomgewicht sinkende Schmelzpunkt, sowie die leichter erfolgende Verflüchtigung.

Der Stellung im periodischen System entsprechend, weisen Kalium, Rubidium und Caesium in ihrem Verhalten und in allen ihren Verbindungen die grösste Analogie auf. Sie zeigen fast nur graduelle Unterschiede, wie grössere oder geringere Löslichkeit der Salze u. s. w.; ihre sauren weinsauren Salze und Chlorplatinate lösen sich nur schwer in Wasser, während die Carbonate zerfliesslich sind. Rubidium und Caesium zeichnen sich vor dem weniger positiven Kalium aus durch die Fähigkeit, Salze mit nicht weniger wie 5 Halogenatomen zu bilden, z. B. RbCl_5 , CsBr_5 , CsJ_5 u. s. f.

Die Anfangsglieder der Gruppe, Lithium und Natrium, unterscheiden sich in mehrfacher Hinsicht von (Kalium — Rubidium — Caesium), weisen dagegen unter einander enge Beziehungen auf. Ihre Platindoppelsalze sind leicht löslich, dagegen ihre Carbonate durchaus luftbeständig. Das Lithium nimmt ausserdem eine Uebergangsstellung zwischen den Alkalimetallen und alkalischen Erdmetallen ein: während die Phosphate und Carbonate der Alkalimetalle sich leicht in Wasser lösen, sind die des Lithiums nur sehr schwer löslich, diejenigen der alkalischen Erdmetalle fast ganz unlöslich.

66. Kalium.

$K = 39.1.$

Wie die übrigen Alkalimetalle findet sich das freie Kalium in der Natur nicht, da es sich sofort mit Sauerstoff und den Halogenen vereinigt, dagegen trifft man es gebunden in grosser Verbreitung in den Silicaten, besonders im Feldspath (s. d.) und Glimmer (s. d.); durch Zersetzung derselben entsteht ein unlösliches basisches Thonerdesilicat, der Thon, während die Kalisalze ausgelaugt werden und in die Gewässer, sowie in den Ackerboden übergehen. Aus letzterem gelangen

sie als unentbehrlicher Bestandtheil in die Pflanzen, in deren Asche (Pottasche) sie stets auftreten. Aus den Pflanzen werden die Kalisalze auch, obwohl in geringer Menge, vom Thierkörper aufgenommen. Im Meerwasser ist auf 1 Liter etwa 0.6—0.7 g Chlorkalium enthalten; an Orten, wo während längerer Zeiträume das Meerwasser in grösseren Quantitäten verdunstete, findet man über dem schwerer löslichen und daher zuerst ausgeschiedenen Chlornatrium (Steinsalz) die Kaliumverbindungen, welche bis zuletzt in der „Mutterlauge“ verblieben, in dünneren Schichten aufgelagert. Es ist das in hervorragendstem Maasse der Fall in Stassfurt bei Magdeburg, wo auf einem 1000 Meter starken Steinsalzlager sich dünnere Schichten von Doppelsalzen des Magnesiums und Kaliums befinden, namentlich der 25 Meter hoch abgelagerte **Carnallit**, $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$, das Ausgangsmaterial für eine grossartige Kali-Industrie, sowie **Kainit** $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; in ähnlicher Weise finden sich Kalisalze auch an anderen Orten, z. B. in Kalusz in Galizien. Die Kenntniss der Kaliumverbindungen nimmt ihren Ausgang von derjenigen der Pottasche, wurde indessen erst eine sichere, nachdem der Unterschied von den Natriumverbindungen und die Individualität dieser letzteren festgestellt war.

Die Annahme Lavoisiers, dass wie die Oxyde der Schwermetalle auch die Alkalien Sauerstoffverbindungen seien, wurde 1807 durch Davy als zutreffend erwiesen, indem derselbe zugleich mit dem Natrium auch das Kalium durch Elektrolyse in Form kleiner Metallkügelchen erhielt. Dem Natrium entsprechend wird das metallische Kalium in nicht ganz unbedeutlichen Mengen durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumcarbonat mit Kohle (verkohelter Weinstein enthält die Kohle in geeigneter Vertheilung) auf Weissglut fabrikmässig hergestellt ($\text{CO}_2\text{K}_2 + 2\text{C} = 2\text{K} + 3\text{CO}$). Die leichte Oxydirbarkeit des Kaliums und die Entstehung eines explosiven und nutzlosen Nebenproducts („Kohlenoxydkalium“ $(\text{COK})_n$) erschwert jedoch die Gewinnung des Kaliums, im Vergleich mit derjenigen des Natriums, ganz bedeutend. Für praktische Zwecke zieht man deshalb fast stets das Natrium vor. — Auch durch Aluminium werden die Alkalimetalle aus ihren Carbonaten frei gemacht: $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} + 2\text{K}$.

Das rectificirte **Kalium** ist silberweiss und glänzend, krystallisirt octaedrisch und erscheint in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur wachsw weich. Bei 15° hat das Kalium das spec. Gew. 0.865. Es schmilzt bei 62.5° und siedet bei etwa 667° ; da sein grün gefärbter Dampf alle Gefässe angreift, lässt sich dessen Dichte nicht mit Genauigkeit feststellen. Das blanke Metall geht an gewöhnlicher Luft rasch in Kalihydrat und Kaliumcarbonat über, wobei es, unterschiedlich vom Natrium, zu einem Syrup zerfliesst. Kalium zersetzt Wasser mit noch grösserer Heftigkeit als Natrium, der entwickelte Wasserstoff und das noch übrige Kalium entzünden sich bald, und letzteres verbrennt mit violetter Flamme und schliesslicher Verpuffung; der Versuch ist daher in einem Becherglase, das man mit einer Glasplatte bedeckt, auszuführen.

Nach Rubidium und Cäsium ist das Kalium das elektropositivste Metall; es zersetzt daher die meisten Oxyde bei Rothglut, z. B. das Stickoxyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, während umgekehrt das

Kaliumcarbonat bei Weissglut durch Kohle reducirt wird. Auch mit Schwefel und mit den Halogenen vereinigt das Kalium sich unter starker Wärme- und Lichtentwicklung. — Das Spectrum des Kaliums zeigt zwei besonders hervortretende Linien, deren eine im Roth, deren andere weit im Violett liegt.

Kaliumwasserstoff, K_4H_2 . Das Kalium nimmt bei 200° langsam, rascher bei 300° 126 Volume Wasserstoff auf, indem silberglänzender, krystallinischer, selbstentzündlicher Kaliumwasserstoff K_4H_2 entsteht. Im Vacuum beginnt diese Verbindung schon bei 200° sich zu dissociiren; bei ca. 412° beträgt ihre Dissociationsspannung eine Atmosphäre.

Sauerstoffverbindungen des Kaliums.

Kaliumoxyd, K_2O . Wird noch am leichtesten erhalten, wenn man über eben geschmolzenes Kalium, ohne dasselbe weiter zu erhitzen, die gerade nöthige Menge reiner trockener Luft leitet. Auch durch Zusammenschmelzen von KOH und K. Hellgraue spröde Masse, die bei starker Rothglut schmilzt und bei noch höherer Temperatur sich verflüchtigt. Mit Wasser verbindet sich das Kaliumoxyd unter starker Erwärmung, die zum Erglühen führen kann. ($K_2O + H_2O = 2 KOH$).

Kalihydrat, Kaliumhydroxyd, Aetzkali, KOH. Wird ebenso wie Natronhydrat gewonnen, namentlich durch allmähliches Eintragen von Kalkhydrat in eine warme Lösung von Kaliumcarbonat ($CO_3K_2 + CaO_2H_2 = CO_3Ca + 2KOH$), unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, in einem eisernen oder silbernen Gefässe, Abdampfen der abgehobenen klaren Lösung und Schmelzen des Rückstandes (Aetzkali). Vollständiger noch erhält man das Kalihydrat frei von Beimengungen, wenn man Kaliumsulfat durch Barythydrat zersetzt. Seit 1890 wird sehr reines Kalihydrat (neben Chlor etc.) aus dem Stassfurter Chlorkalium durch Elektrolyse erzeugt. Die technische Gewinnung von Kalihydrat und Chlor durch Elektrolyse wässriger Lösungen von Chlorkalium wurde zuerst 1890 von der chem. Fabrik Griesheim bez. Electron, in Frankfurt, in lohnender Weise ausgeführt. Das Nähere über elektrolytische Zerlegung der Chloralkalien wurde auf S. 345 angegeben. Bisher hat jedoch erst die Zersetzung des Chlorkaliums endgiltigen Eingang in die Grossindustrie gefunden, während die Anwendung des Verfahrens auf Chlornatrium noch nicht erfolgreich mit den altbewährten Sodaprocessen concurriren konnte. Kalihydrat, KOH, bildet eine weisse, harte, faserigkrystallinische Masse, vom spec. Gew. 2.1, die beim Erhitzen ziemlich leicht schmilzt und sich bei starker Rothglut verflüchtigt. Bei Weissglut zerfällt der Dampf in Kalium, Wasserstoff und Sauerstoff. An der Luft zerfliesst das Kalihydrat sofort, indem es Wasser und Kohlendioxyd aufnimmt; es löst sich sehr leicht zu einer stark ätzenden Flüssigkeit in Wasser (Kalilauge) und Alkohol (alkoholisches Kali). Aus der conc. wässrigen Lösung setzen sich in der Kälte Tafeln $KOH + 2H_2O$ ab, die ebenfalls in den Handel gebracht werden. — Die starke Basicität des Kalihydrats sowie der Umstand, dass es fast nur lösliche Salze liefert, machen es zu einem der

meist benutzten Reagentien. Die Stärke der wässrigen Kalilauge ergibt sich aus deren specifischem Gewicht:

Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. KOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew. Proc. KOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew. Proc. KOH
1·041	5	1·176	20	1·411	40
1·083	10	1·230	25	1·538	50
1·127	15	1·287	30	1·665	60

Kaliumtetroxyd, K_2O_4 . Entsteht durch vorsichtiges Verbrennen von Kalium in einem Sauerstoffstrom, durch welchen das zuerst über dem geschmolzenen Metall befindliche Stickstoffgas ganz allmählich verdrängt wird. Gelbes Pulver von der Farbe des Bleichromats, welches bei schwacher Rothglut schmilzt und bei Weissglut in Kaliumoxyd und Sauerstoff zerfällt. Das Kaliumsuperoxyd wirkt energisch oxydirend.

Halogenverbindungen des Kaliums.

Kaliumfluorid, KFl. Durch Neutralisation von wässrigem Fluorwasserstoff mit Kali. Zerfliessliche Würfel. Ein saures Fluorid KFl, HFl krystallisirt in quadratischen Tafeln, die erst in Glühhitze zerfallen.

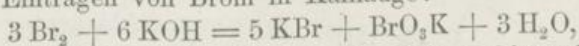
Chlorkalium, Kaliumchlorid, KCl. Verhält sich dem Chlornatrium sehr ähnlich und wurde lange mit demselben verwechselt. Es findet sich in besonders grosser Menge in Form von Doppelsalzen, z. B. als Kainit, $[SO_4K_2 + SO_4Mg + MgCl_2 + 6H_2O]$, und Carnallit, $[KCl + MgCl_2 + 6H_2O]$, in den oberen Schichten des Stassfurter Steinsalzlagers; in Kalusz tritt es auch als Sylvin KCl auf; in kleinerer Menge ist es in Pflanzenaschen, im Meerwasser und in Soolquellen enthalten (s. o.). Der Carnallit bildet das Hauptausgangsmaterial für die seit 35 Jahren aufgeblühte Kali-Industrie; seine Verarbeitung beruht darauf, dass er sich aus concentrirter Chlormagnesiumlösung unzersetzt umkrystallisiren lässt, aber durch Wasser in schwerer lösliches Chlorkalium und leichter lösliches Chlormagnesium zerlegt wird. Dementsprechend zieht man in Stassfurt den Rohcarnallit mit einer warmen wässrigen Chlormagnesiumlauge aus, die nicht mehr wie etwa 20 Proc. Chlormagnesium enthält, so dass sich beim Erkalten das Chlorkalium krystallisirt abscheidet. Bei dem Verfahren werden der anfängliche Rückstand, wie auch die Mutterlauge weiter verarbeitet. In Kalusz extrahirt man den Steinsalz haltenden Sylvin mit einer kalt gesättigten Lösung von ClK und ClNa; da sich nur ersteres in der Wärme wesentlich leichter löst, wird es fast allein aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten aus.

Chlorkalium krystallisirt in Würfeln wie Chlornatrium, hat das spec. Gew. 1·84, schmilzt bei etwa 800° und verdampft ziemlich rasch bei noch mehr erhöhter Temperatur. Chlorkalium schmeckt rein salzig und löst sich in Wasser leicht auf, in der Wärme jedoch bedeutend mehr als in der Kälte: 100 Theile Wasser lösen bei 0° = 28·5 Theile bei 100° = 57 Theile KCl, aus der wässrigen Lösung wird das Salz

durch HCl ausgefällt. In absolutem Alkohol löst sich KCl nicht. Das Chlorkalium vereinigt sich mit vielen anderen Chloriden zu Doppelsalzen etc.

Man bereitet aus Chlorkalium in grossen Mengen Kaliumcarbonat (nach einem dem Leblanc'schen Sodaprocess nachgebildeten Verfahren, sowie neuerdings auch durch Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung), welches an Stelle der früheren Pottasche zur Darstellung von Kaliglas und Kaliseife, oder auch für eine ganze Reihe von Kalisalzen (Kaliumjodid, -chlorat, -permanganat, -chromat, -alaun) benutzt wird; mit Chilisalpeter setzt sich das Chlorkalium in gewöhnlichen Kalisalpeter (s. d.) um, welcher so gleichfalls leichter zugänglich geworden ist. Von grosser Tragweite ist ferner die Verwendung dieser Kalisalze, besonders des Kainits, als künstliche Düngmittel.

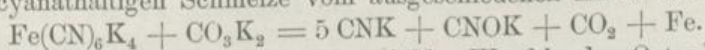
Bromkalium, KBr. Aus CO_3K_2 und 2 HBr in mehrfacher Weise, oder durch Eintragen von Brom in Kalilauge:



Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes (mit Kohlenpulver zur Reduction des Bromats). Würfel von stark salzigem Geschmack, spec. Gew. 2.41; Schmp. 720° . Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich.

Jodkalium, KJ. Kann wie das Bromid gewonnen werden. Würfel, die sich aus warmer, concentrirter Lösung undurchsichtig abscheiden, vom spec. Gew. 3.05; Schmp. 630° . 100 Theile Wasser lösen bei 0° ca. 130 Theile KJ; 100 Theile Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur 2.5 Theile KJ. Die wässrige Lösung von KJ nimmt Jod in reichlicher Menge auf, indem sich ein leicht zersetzliches, aber krystallisationsfähiges Trijodid KJ_3 bildet. Jodkalium findet, wie auch das Bromid, namentlich Verwendung zu medicinischen und photographischen Zwecken.

Cyankalium, Kaliumcyanid, CNK, entsteht durch die directe Vereinigung von Kalium mit Cyangas; ebenso beim Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat mit stickstoffhaltiger Kohle. Sehr rein scheidet sich das Cyankalium beim Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Kalilösung ab; etwas weniger rein ist es, wenn man Ferrocyankalium bei Luftabschluss schmilzt ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 = 4 \text{CNK} + \text{FeC}_2 + \text{N}_2$) und die Schmelze mit heissem verdünnten Weingeist auszieht. Man stellt das gewöhnliche Cyankalium (nach Liebig) durch Schmelzen von 8 Theilen Ferrocyankalium mit 3 Theilen Kaliumcarbonat und Abgiessen der kaliumcyanathaltigen Schmelze vom ausgeschiedenen Eisen dar:



Das sehr giftige Cyankalium bildet Würfel oder Octaeder, die sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol lösen. Bei Luftabschluss schmilzt und verflüchtigt es sich unzersetzt; beim Schmelzen an der Luft geht es in Kaliumcyanat über ($\text{CNK} + \text{O} = \text{CNOK}$); in Folge dieser Verwandtschaft zum Sauerstoff entzieht es letzteren manchen reducibaren Körpern, wovon im Laboratorium und in der Technik mehrfach Gebrauch gemacht wird. In wässriger Lösung ist es ziemlich unbeständig und geht, besonders beim Erhitzen, bald in ameisensaures Kali und Ammoniak über ($\text{CNK} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CHO}_2\text{K} + \text{NH}_3$). Durch

die Kohlensäure der feuchten Luft wird es zersetzt: $2\text{KCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN}$, und riecht daher, besonders in wässriger Lösung, stets nach Blausäure. Das Cyankalium bildet mit den meisten Schwermetallen lösliche Doppelcyanide, z. B. CNAg.CNK , und findet daher Verwendung bei der Versilberung, Vergoldung etc., sowie auch in der Photographie zum Auswaschen der überschüssigen Silbersalze (Fixiren). Den ausgedehntesten Gebrauch macht man vom Cyankalium jedoch neuerdings bei der Extraction von Gold aus seinen Gesteinen oder aus goldarmem Sande (S. 363).

Salze des Kaliums mit Oxysäuren.

Salpeter, Kaliumnitrat, salpetersaures Kali, NO_3K . Das Kaliumnitrat (Sal petrae) bildet sich in der Natur in ähnlicher Weise wie andere Nitrats (vgl. S. 70) und erscheint, obwohl nirgends in

Fig. 150.

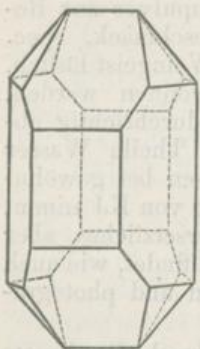
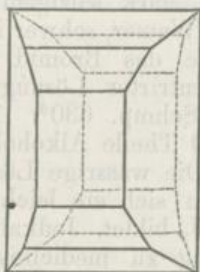
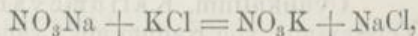


Fig. 151.



grösseren Ablagerungen, zugleich mit Calciumnitrat sehr verbreitet in der oberen Bodenschicht, namentlich in warmen Ländern. Man behandelt zur Gewinnung des Kaliumnitrats die Salpeterlauge mit Pottasche (wodurch Kalk, Magnesia etc. beseitigt werden) und dampft ein. Seit mehreren Jahren wird weitaus der meiste Salpeter dargestellt, indem man heissgesättigte Lösungen von Chilisalpeter mit einer äquivalenten Menge Chlorkalium zersetzt:



wobei der entstandene Kalisalpeter gelöst bleibt und das Chlornatrium sich fast ganz ausscheidet; aus der Lösung krystallisirt dann beim Abkühlen der in kaltem Wasser wenig lösliche Salpeter aus und wird durch Umkrystallisiren leicht chlorfrei erhalten.

Das Kaliumnitrat ist dimorph; gewöhnlich erhält man es in gestreiften, sechsseitigen Säulen des rhombischen Systems (Fig. 150, 151); erhitzt man diese rhombischen Krystalle bis in die Nähe des Schmelzpunkts, so verwandeln sie sich in ein Haufwerk kleiner Rhomboëder, die mit Natriumnitrat isomorph sind; letztere entstehen auch mitunter beim Verdunsten der Kaliumnitratlösung. Spec. Gew. 2.1, Schmp. 339° . 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 13$ Theile NO_3K , bei $100^\circ = 247$ Theile und bei 114° , wo die gesättigte Lösung siedet, sogar 327 Theile.

Bei höherer Temperatur geht der Salpeter unter Sauerstoffabgabe in Kaliumnitrit und schliesslich in Kaliumoxyd über. Derselbe dient daher als kräftiges Oxydationsmittel. Mit Kohlenpulver verpufft er beim Erhitzen: $4\text{NO}_3\text{K} + 5\text{C} = 2\text{CO}_3\text{K}_2 + 3\text{CO}_2 + 2\text{N}_2$. Ein Gemenge von Salpeter und Schwefel verbrennt gleichfalls höchst energisch: $2\text{NO}_3\text{K} + 2\text{S} = \text{SO}_4\text{K}_2 + \text{SO}_2 + \text{N}_2$. Das gewöhnliche schwarze

Schiess- und Sprengpulver ist ein solches explosives Gemisch, das im 14. Jahrhundert in Europa allgemeiner bekannt wurde und aus etwa 75 Proc. NO_3K , 13 Proc. C und 12 Proc. S besteht. Bei der Entzündung derselben erfolgt die Verpuffung wesentlich im Sinne der Gleichung: $2\text{NO}_3\text{K} + \text{S} + 3\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 3\text{CO}_2 + \text{N}_2$, wobei sehr grosse Gasvolumen (das tausendfache vom Volum des Pulvers) entwickelt und durch die Verbrennungswärme sehr stark ausgedehnt werden.

Der Salpeter findet auch Verwendung zur Darstellung von Schiessbaumwolle und Nitroglycerin.

Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kali, NO_2K . Durch Schmelzen von Kaliumnitrat, am leichtesten wenn man noch 2 Theile Blei zufügt, das den Sauerstoff aufnimmt. Kleine prismatische Krystalle. Zerfliesslich und in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht in absolutem Alkohol.

Kaliumhypochlorit, ClOK , ist nur in wässriger Lösung bekannt (s. S. 144); seine Bildung aus Chlor und Kalilauge oder Pottasche geht derjenigen des Kaliumchlorats vorher.

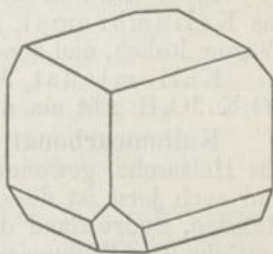
Kaliumchlorat, chlorsaures Kali, ClO_3K . Bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in warme Kalilauge und wurde bis in die neueste Zeit am vortheilhaftesten durch entsprechende Darstellung von Calciumchlorat ($\text{ClO}_3)_2\text{Ca}$ und Zersetzen desselben mit Chlorkalium gewonnen. (Alles Nähere s. Chlorsäure S. 147.)

Wo grosse Wasserkraften disponibel sind, kann man Kaliumchlorat auch durch elektrolytische Spaltung von gelöstem Chlorkalium gewinnen; dabei erfolgt zunächst Zerlegung des Chlorkaliums in Chlor und Kalihydrat (letzteres neben Wasserstoff aus Kalium und Wasser entstehend); das Chlor wirkt dann weiter auf die Kalilauge ein, indem zunächst Kaliumhypochlorit und sodann Kaliumchlorat gebildet werden (vgl. S. 147), unter theilweiser Regenerirung des angewandten Chlorkaliums. Man hat also die Endgleichung: $6\text{ClK} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3\text{K} + 5\text{ClK} + 3\text{H}_2$.

Es empfiehlt sich, die Elektrolyse von concentrirten Chlorkaliumlösungen bei 80° auszuführen; die Chlor liefernde Flüssigkeit um die Anode (aus Platin, Blei, Bleisuperoxyd) wird durch die, vermittelt zweckmässiger Vorrichtungen continuirlich von der Kathode zufließende Kalihydratlösung stets alkalisch gehalten; dabei erweist sich ein Zusatz von Kaliumcarbonat, zur Schonung der Elektrode, empfehlenswerth. Aus der resultirenden Anodenflüssigkeit bekommt man durch Eindampfen Kaliumchlorat, das man durch Abwaschen und Umkrystallisiren reinigt. In grossem Maassstabe wurde die Substanz auf diesem Wege zuerst seit 1891 in Vallorbes (Schweizer Jura) sowie in Savoyen fabricirt.

Das Kaliumchlorat tritt in durchsichtigen, glasglänzenden, monoclinen Tafeln (Fig. 152) auf, die bei ca. 359° schmelzen und bei nur wenig höherer Temperatur Sauerstoff (s. d.), abgeben, zu dessen Darstellung

Fig. 152.



das Salz daher im Laboratorium benutzt wird. 100 Thle. Wasser lösen bei $0^\circ = 3.3$ Thle. ClO_3K , bei 104.8° (Sdp. der gesättigten Lösung) = 60 Thle. Wegen der grossen Leichtigkeit, mit welcher das Salz Sauerstoff abgibt, findet es, wie der Salpeter, besonders in der Sprengstofftechnik und Feuerwerkerei Verwendung. Man benutzt es für die Masse der Zündhütchen, phosphorfreier Streichhölzer (mit Schwefelantimon), bengalischer Flammen und anderer Feuerwerkssätze, deren Darstellung indessen grosse Vorsicht erfordert.

Kaliumperchlorat, ClO_4K , wird durch vorsichtiges Schmelzen des Chlorats gewonnen (vgl. S. 148) und krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Prismen, die sich bei 0° in 143 Thln. Wasser lösen. Es zerfällt bei etwa 400° in Chlorkalium und Sauerstoff.

Brom und Jod bilden ganz ähnliche sauerstoffhaltige Kaliumsalze; das Kaliumbromat, BrO_3K , ist bei 0° in ca. 30, bei 100° in 2 Thln. Wasser löslich, und zersetzt sich stürmisch nach dem Schmelzen bei 350° .

Kaliumjodat, JO_3K . Schwerlösliches Salz. Saures jodsaures Kali $\text{JO}_3\text{K} \cdot \text{JO}_3\text{H}$ gibt ein durch Wasser zerlegbares Doppelsalz mit KCl.

Kaliumcarbonat, Pottasche, CO_3K_2 . Wurde früher lediglich aus Holzasche gewonnen, deren löslichen Hauptbestandtheil es bildet, und auch jetzt ist dieses noch in holzreichen Gegenden, wie in Ungarn, Galizien, Südrussland der Fall; beim Einäschern (von Buchenholz etc.) entsteht das Kaliumcarbonat aus den Kalisalzen organischer Säuren. Reich an solchen Salzen sind auch die Rübenmelasse und der Schafschweiss, welcher sich in der Wolle ansammelt; nach geeigneter Verarbeitung dieser Materialien erhält man durch Calciniren einen Rückstand, aus dem sich Kaliumcarbonat leicht ausziehen lässt. Seitdem das Stassfurter Salzlager Chlorkalium in jeder beliebigen Menge liefert, dient vorzugsweise dieses zur Darstellung von Kaliumcarbonat, welches durch ein dem Leblancprocess nachgeahmtes Verfahren gewonnen wird. Man gewinnt neuerdings aus Chlorkalium auch ein schwer lösliches Doppelsalz mit Magnesiumcarbonat, dem man das Kaliumcarbonat durch überhitztes Wasser entzieht; das Kaliummagnesiumcarbonat entsteht nach der Gleichung:

$$3\text{MgO} + 2\text{KCl} + 4\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} = 2(\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + \text{MgCl}_2,$$

wird durch eine Magnesiumbicarbonatlösung ausgewaschen und in geschlossenen Gefässen durch Wasser bei 115° in reine Pottasche, Magnesiumcarbonat und Kohlendioxyd zerlegt. Ganz reines Kaliumcarbonat erhält man durch Glühen von reinem Weinstein in einem eisernen Tiegel, Ausziehen des kohlehaltigen Rückstands und Eindampfen; man kann auch saures oxalsaures Kali oder Kaliumbicarbonat glühen.

Das Kaliumcarbonat ist ein weisses körniges Pulver vom spec. Gew. 2.3, welches erst bei etwa 880° schmilzt. Durch Kohle wird es bei Weissglut zu Kalium reducirt. Es zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 83$ Thle. CO_3K_2 , bei $135^\circ = 205$ Thle. Aus einer concentrirten Lösung scheiden sich glasglänzende monocline Krystalle $2\text{CO}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ab, die das Wasser erst bei ca. 130° verlieren. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. — Das Kaliumcarbonat wird

benutzt zur Fabrication von Glas und Seife und für die Gewinnung zahlreicher Kaliumsalze.

Kaliumbicarbonat, CO_3KH , krystallisirt leicht in monoclinen wasserfreien Säulen, wenn man durch die Lösung des Carbonats Kohlendioxyd hindurchleitet. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 4 Theilen Wasser mit neutraler Reaction. Die Lösung verliert schon beim Kochen CO_2 und letzteres entweicht vollständig unterhalb 200° , indem neutrales Carbonat zurückbleibt.

Kaliumisocyanat, CONK. Leichter wie durch den Luftsauerstoff (s. o.) wird die Oxydation des Cyankaliums durch Braunstein oder Mennige bewirkt. Zur Darstellung schmilzt man 8 Thle. entwässertes Ferrocyankalium mit 3 Thln. geglühter Pottasche und trägt in die eben noch flüssige Masse langsam 15 Thle. Mennige ein, worauf man nochmals stärker erhitzt; die erkaltete und pulverisirte Schmelze wird dann mit kochendem 85procentigem Weingeist ausgezogen. Daraus krystallisirt das Kaliumcyanat in durchsichtigen Tafeln, die sich in kaltem Weingeist nur schwer, in Wasser leicht lösen.

Kaliumsulfocyanat, Rhodankalium, CSNK. Man trägt zur Darstellung in eine Schmelze von 2 Theilen Schwefel und 1 Thl. Pottasche nahezu 3 Thle. entwässertes Ferrocyankalium ein, erhitzt bis zum Verschwinden des letzteren, glüht hierauf stärker; die Schmelze wird mit Wasser extrahirt, mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und das Rhodankalium aus Alkohol krystallisirt. Zerfliessliche Prismen, die sich mit 0.6 Thln. Wasser sehr stark abkühlen.

Kaliumsulfat, SO_4K_2 . Wird jetzt hauptsächlich aus Chlorkalium und Schwefelsäure, mit Salzsäure als Nebenproduct dargestellt und zum grossen Theil nach Leblanc auf Kaliumcarbonat (s. o.) weiter verarbeitet. Das schon lange bekannte Salz krystallisirt wasserfrei in farblosen, harten, rhombischen Pyramiden oder Säulen; spec. Gew. 2.64. 100 Thle. Wasser lösen bei $0^\circ = 8.5$ Thle. SO_4K_2 , bei $100^\circ = 26$ Thle. Es schmilzt bei etwa 1080° . Wird für Pottasche, Alaun und Glas benutzt.

Kaliumbisulfat, SO_4KH . Aus dem vorigen mit überschüssiger Schwefelsäure; krystallisirt bei einem Ueberschuss der letzteren in rhombischen Tafeln und zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser. Spec. Gew. 2.48. Löst sich bei 0° in ca. 3, bei 100° in 1 Thl. Wasser. Das Salz schmilzt nicht sehr hoch. — Man kennt verschiedene Doppelsalze des neutralen mit dem sauren Sulfat. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur geht das Kaliumbisulfat zuerst in Kaliumpyrosulfat $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ über, welches bei etwa 600° SO_3 abspaltet.

Kaliumsulfid, schwefligsaures Kali, $\text{SO}_3\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wird in grossen monoclinen Prismen erhalten durch Einleiten von SO_2 in Kaliumcarbonatlösung, bis kein CO_2 mehr entweicht, und Eindunsten der alkalisch reagirenden Lösung über Schwefelsäure.

Kaliumbisulfid, saures schwefligsaures Kali, SO_3KH , entsteht in farblosen Nadeln, wenn man die Lösung des vorigen Salzes oder von Kaliumcarbonat mit SO_2 sättigt und das Product durch Alkoholzusatz ausfällt. Es verliert an der Luft SO_2 .

Die Kalisalze der vom Selen und Tellur sich ableitenden Säuren gleichen den vorigen.

Die Oxyssäuren des Phosphors, Arsens, Antimons, Bors etc. geben mit Kali leicht lösliche und schwierig krystallisirende Salze, die wenig Verwendung finden.

Kaliumsilicat, Kaliwasserglas. Kaliummetasilicat, SiO_3K_2 ,

erhält man durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Kaliumcarbonat (wobei SiO_2 nur ein Aequivalent CO_2 auszutreiben vermag) als glasartige zerfliessliche Masse, aus deren wässriger Lösung die Kieselsäure schon durch die Kohlensäure der Luft in einer rasch erhärtenden Form ausgeschieden wird. Das technische Kaliwasserglas wird durch mehrstündiges Zusammenschmelzen von 3 Theilen Quarzpulver, 2 Theilen Pottasche und 0.2 Thln. Holzkohlenpulver und Herstellen einer Lösung vom spec. Gew. 1.25 gewonnen; es enthält meistens ein Tetrasilicat, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, und gleicht vollständig dem wohlfeileren Natronwasserglas.

Kaliumfluosilicat, Kieselfluorkalium, SiF_6K_2 . Scheidet sich beim Mischen von wässriger Kieselfluorwasserstoffsäure mit der Lösung eines Kaliumsalzes sofort aus als amorpher, durchscheinender Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur über 800 Thle. Wasser zur Lösung braucht. In siedendem Wasser löst er sich wesentlich leichter und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Octaedern. Durch Alkalien wird das Kieselfluorkalium zerlegt.

Schwefelverbindungen des Kaliums.

Kaliumsulfid, K_2S , wird durch starkes Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle als fleischfarbige, krystallinische Masse erhalten, die bei schwacher Rothglut zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt; an der Luft zieht dieselbe Feuchtigkeit an und löst sich in Wasser unter Erwärmung.

Kaliumsulfhydrat, KSH. Weisse Prismen, die beim Schmelzen eine schwarzrothe Flüssigkeit liefern. Zerfliesslich und auch in Alkohol löslich. Man stellt gewöhnlich die wässrige oder alkoholische Lösung durch Sättigen von Kali mit H_2S dar; dieselbe gibt leicht H_2S ab und oxydirt sich an der Luft.

Man kennt wasserlösliche Polysulfide des Kaliums mit 2, 3, 4 und 5 Schwefelatomen. Als Schwefelleber (hepar sulfuris) bezeichnet man ein Gemisch dieser Polysulfide mit Kaliumsulfat oder Kaliumthiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3\text{K}_2$), das sich beim Zusammenschmelzen (bei Luftabschluss) von Schwefel und Pottasche bildet; leberbraune oder grünliche Masse, die an der Luft zerfliesst. Die Sulfide des Kaliums haben basischen Charakter und verbinden sich mit vielen Sulfiden zu Sulfosalzen.

Von Bedeutung für den Nachweis des Kaliums, das wie das Natrium fast nur lösliche Salze bildet, ist das Kieselfluorkalium oder Kaliumsilicofluorid, SiF_6K_2 ; ferner das ähnlich zusammengesetzte Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 , ein schwerer, gelber, krystallinischer Niederschlag, der in Aetherweingeist nicht löslich ist; sehr schwer in Wasser löslich ist auch das saure weinsaure Kali oder Kaliumbitartrat $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$. Die Kaliumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme schön blauviolett; Natriumverbindungen verdecken diese Erscheinungen, die man aber auch dann beim Betrachten der Flamme mittelst Kobaltglas oder durch ein mit Indigolösung gefülltes Prisma mit einem Stich in's Rothe wieder sehr deutlich wahrnimmt. Demgemäss ist das Spectrum der Kaliumverbindungen durch eine rothe (α) und eine violette Linie (β) ausgezeichnet; ausserdem besitzt es noch eine schwache breite Linie mit der Fraunhofer'schen B des Sonnenspectrums zusammenfallend und in der Mitte ein schwaches breites continuirliches Spectrum (vgl. d. Spectraltafel). — Von Lithium und Natrium lässt sich das Kalium mit Hilfe des in Weingeist unlöslichen Kaliumplatinchlorids trennen. Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums eignen sich: Kaliumsulfat, Chlorkalium, Kaliumnitrat, Kaliumplatinchlorid.

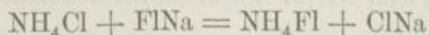
Ammoniumsalze.

Die einwerthige Gruppe (NH_4), „Ammonium“, in ihren Functionen den Alkalimetallen, besonders dem Kalium vollkommen ähnlich, findet sich mit den Halogenen oder mit entsprechenden Säureresten zu den Ammoniumsalzen vereinigt. Diese Salze entstehen durch directe Anlagerung des Ammoniaks (s. d.) an die Halogenwasserstoffe oder Sauerstoffsäuren, sowie auch durch zahlreiche andere Processe (aus Cyanverbindungen, Nitraten etc.) und sind daher in der Atmosphäre, im Regen-, Fluss- und Meerwasser, in der Ackererde und anderwärts anzutreffen. Weitaus die grösste Menge derselben wird jetzt dargestellt, indem man das Ammoniak nach Zusatz von Kalkmilch aus dem Ammoniakwasser abdestillirt, welches bei der Leuchtgasfabrication aus Steinkohle neben den anderen Producten erhalten wird; das Uebergegangene wird mit der Säure, deren Ammoniaksalz man gewinnen will, neutralisirt und die Lösung eingeeengt. Die Ammoniaksalze sind meistens in Wasser mit neutraler Reaction löslich und sämmtlich beim Erhitzen wenigstens theilweise flüchtig; manche verlieren schon beim Kochen der wässrigen Lösung Ammoniak. Mit den Kaliumsalzen zeigen die Ammoniumverbindungen die grösste Aehnlichkeit, die sich oft schon durch die isomorphe Krystallform zu erkennen gibt; schwer löslich sind, den Kaliumverbindungen ganz analog, namentlich Ammoniumplatinchlorid $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ und saures weinsaures Ammoniak $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6(\text{NH}_4)$. Dem Kalium- und Natriumamalgam lässt sich das Ammoniumamalgam zur Seite stellen, das man durch Einwirkung von wässriger Salmiaklösung auf 1procentiges Natriumamalgam leicht erhält, das aber schon bei tiefer Temperatur unter ausserordentlicher Volumvergrösserung in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt.

Die wässrige Lösung des Ammoniaks enthält dieses nicht als Ammoniumoxydhydrat, $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$, welches man überhaupt nicht kennt; wohl aber existiren beständige Verbindungen, in denen die Wasserstoffatome des Ammoniums durch „Kohlenwasserstoffreste“ ersetzt sind, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{OH}$, Tetramethyl-Ammoniumoxydhydrat. Ganz vorwiegend ist die Benutzung des Ammoniaks als Ammoniumsulfat zu landwirthschaftlichen Zwecken, als Stickstoffquelle für die Pflanzen, ausserdem braucht man die Ammoniaksalze auch noch zu mannigfachen anderen Zwecken.

Die Ammoniumverbindungen werden durch die fixen Alkalien zerlegt. Das in Freiheit gesetzte Ammoniak lässt sich bei der Verflüchtigung sehr leicht an seinen Eigenschaften erkennen; hierbei ist indessen auf die Möglichkeit einer Verwechslung mit substituirten Ammoniakten (Methylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ u. s. w.) zu achten.

Fluorammonium, Ammoniumfluorid, NH_4Fl . Wird durch Zusammenbringen der Componenten oder durch Sublimation aus einem Gemenge von Salmiak und Fluornatrium:

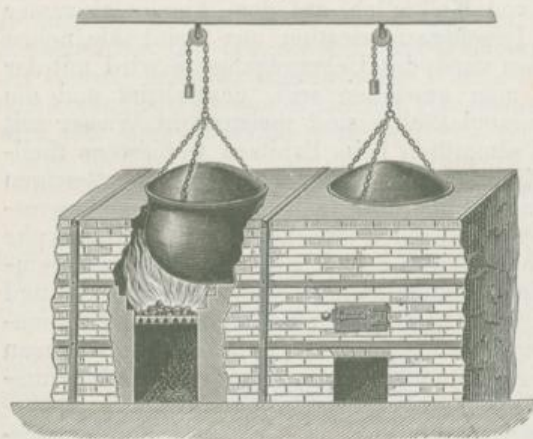


dargestellt. Es bildet leicht sublimirbare, zerfliessliche, hexagonale Prismen. Das trockene Salz kann nicht in Glasgefässen aufbewahrt werden; es dient zum Aufschliessen von Silicaten. Beim Eindampfen der wäss-

rigen Lösung entweicht Ammoniak und wenn man dieses nicht fortwährend wieder ersetzt, krystallisirt saures Salz, NH_4Fl , HFl .

Salmiak. Chlorammonium, Ammoniumchlorid, NH_4Cl . Dieses Salz wurde früher gewonnen durch Erhitzen stickstoffhaltiger thierischer Substanzen und Sättigen des sublimirten kohlensauren Ammoniaks durch Salzsäure; es diente als Ausgangsmaterial für alle Ammoniakverbindungen. Die letztere wichtige Rolle kommt jetzt dem Ammoniakwasser der Gasfabriken zu, aus dem speciell auch der Salmiak hergestellt wird, indem man das wässrige Destillat (S. 62) mit Salzsäure

Fig. 153.



sättigt; man reinigt die zur Trockne eingedampfte Substanz durch Sublimation in eisernen Kesseln mit entfernbarem Deckel (Fig. 153), wobei man sie in weissen durchscheinenden, faserig zersplitternden, zähen Massen erhält. Der rohe Salmiak lässt sich auch durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen und erscheint dann in feinen, mehr oder weniger verzerrten Octaedern und anderen Formen des regulären Systems; aus einer Harn-

stoff enthaltenden Lösung krystallisirt er in Würfeln. In Wasser löst sich der Salmiak unter beträchtlicher Wärmeabsorption; 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 28$ Theile Salmiak, bei $10^\circ = 33$ Theile, bei $100^\circ = 73$ Theile. In absolutem Alkohol ist er kaum löslich. Schon beim Kochen mit Wasser erleidet er eine geringe Zersetzung unter Verlust von Ammoniak. Beim Erhitzen sublimirt er, ohne vorherige Schmelzung: wie sich aus der Bestimmung der Dampfdichte ($= 0.89$) ergeben hat, enthält der farblose Dampf des Chlorammoniums in Folge vollständiger Dissociation ein Gemisch gleicher Molecüle NH_3 und HCl , die sich bei der Condensation wieder vereinigen. Das Chlorammonium findet Verwendung im Laboratorium, in der Färberei, zu medicinischen Zwecken, beim Löthen (da es in der Glühhitze die störenden Metalloxyde entweder reducirt oder in leicht schmelzbare Chloride verwandelt) u. s. w.

Bromammonium, NH_4Br . Weisses, zerfliessliches würfelförmiges Salz. Zersetzt sich an der Luft.

Jodammonium, NH_4J . Farblose, zerfliessliche Würfel, die leicht Jod verlieren.

Cyanammonium, $\text{NH}_4(\text{CN})$. Durch Erhitzen von Ferrocyankalium mit Chlorammonium. Leicht lösliche Würfel von alkalischer Reaction, die schon bei 36° unter Dissociation in's Sieden gerathen; sehr giftig.

Ammoniumnitrat, salpetersaures Ammoniak, $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$. Durch Sättigen von verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation. Sechseckige Säulen des rhombischen Systems, isomorph mit Kalisalpeter. In Wasser löst sich das zerfliessliche Salz unter starker Temperaturerniedrigung äusserst leicht. Es schmilzt gegen 170° und sublimirt wenig höher theilweise in Folge einer Dissociation in NO_3H und NH_3 ; die Hauptmenge zerfällt dagegen in Wasser und Stickoxydul (Darstellung desselben: $\text{NO}_3\text{NH}_4 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$); bei plötzlichem starken Erhitzen tritt dieser Zerfall sehr stürmisch ein. Das Ammoniumnitrat vereinigt sich bei tiefen Temperaturen sowohl mit NH_3 wie mit NO_3H zu leicht dissociirbaren Doppelverbindungen.

Ammoniumnitrit, salpetrigsaures Ammoniak, $\text{NO}_2(\text{NH}_4)$. Stickstoff und Wasserdampf treten unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladung zu Ammoniumnitrit zusammen: $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2(\text{NH}_4)$; das Wasser verbindet sich derart schon beim Verdunsten an der Luft spurenweise mit Stickstoff zu diesem Salz, welches auch, obwohl in geringer Menge, in der Luft enthalten ist. Durch Zersetzen von Silbernitrit mit Salmiak, Abfiltriren und Verdunsten der Lösung im Vacuum bekommt man Ammoniumnitrit als undeutlich krystallinische, durch Schlag und Erhitzen auf ca. 70° sehr heftig verpuffende Masse:



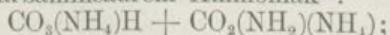
derselbe Zerfall erfolgt leicht schon in der wässrigen Lösung (Darstellung von Stickstoff, vgl. d.).

Ammoniumcarbonat, kohlensaures Ammoniak. Existirt in mehreren Sättigungsformen.

Neutrales Salz, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Wird am einfachsten dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in die concentrirte wässrige Lösung des käuflichen, sogenannten anderthalbfach kohlensauren Ammoniaks. Unbeständige, nach Ammoniak riechende Krystalle, die gegen 60° in CO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ und 2NH_3 zerfallen.

Saures Salz, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)\text{H}$. Wird krystallisirt in Guanolagern gefunden und entsteht aus dem vorigen beim Sieden an der Luft, oder auch beim Einleiten von CO_2 in die wässrige Lösung desselben; auf die eine oder andere Weise bildet es sich gleichfalls aus dem käuflichen Ammoniumcarbonat. Weisses geruchloses Krystallpulver oder harte, glänzende, rhombische Prismen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 8 Theilen Wasser lösen. Aus einer schwach erwärmten und bei Luftabschluss gesättigten Lösung lässt es sich umkrystallisiren; die Lösung verliert an der Luft CO_2 ; das trockene Salz dissociirt sich bei etwa 60° .

Gewöhnliches (sogenanntes anderthalbfach-) kohlensaures Ammoniak (Hirschhornsalz) ist annähernd ein Gemisch von saurem Salz mit „carbaminsaurem Ammoniak“:



wurde früher durch Destillation von Knochen etc. gewonnen und wird jetzt meistens durch Sublimation von Ammoniumsulfat mit Calcium- oder Baryumcarbonat dargestellt, oder auch direct aus Ammoniakdämpfen und Kohlendioxyd. Durchscheinende, harte Krystallmasse, deren Ober-

fläche sich an der Luft unter partieller Verflüchtigung bald in das saure Salz umwandelt.

Ammoniumsulfat, schwefelsaures Ammoniak, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$. Findet sich in vulkanischen Gebieten, besonders in den Borsäurefumarolen. In Folge seiner Verwerthung zu Düngzwecken werden sehr grosse Mengen des Sulfats fabricirt, indem man das Ammoniak des Gaswassers in verdünnte Schwefelsäure leitet und zur Krystallisation eindampft. Durch Umkrystallisiren gereinigt bildet es wasserhelle rhombische Krystalle, (isomorph mit Kaliumsulfat), die sich bei 20° in ca. 1.3 Theilen Wasser, bei 100° im gleichen Gewichte Wasser lösen. In absolutem Alkohol löst es sich nicht. Das Ammoniumsulfat dient wie der Salmiak als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Aetzammoniak und Ammoniaksalzen. — Löst man es in erwärmter Schwefelsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten das saure Ammoniumsulfat, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)\text{H}$, aus.

Ammoniumphosphate. Das neutrale Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$, scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zur concentrirten Lösung des zweifach sauren Salzes in kleinen Krystallnadelchen ab, die an der Luft unter Austritt von NH_3 zunächst in einfach saures Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}$, übergehen und durch anhaltendes Kochen mit Wasser unter weiterem NH_3 -verlust zweifach saures Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{H}_2$, bilden. Das letztere Salz krystallisirt leicht in luftbeständigen, quadratischen Prismen, wenn man Ammoniak mit Phosphorsäure bis zur beginnenden sauren Reaction versetzt und eindampft. — Saures Ammoniumnatriumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{NaH} + 4\text{H}_2\text{O}$, (Phosphorsalz, seiner Auffindung entsprechend auch *sal urinae fixum* oder *sal microcosmicum* genannt), wird durch Auflösen von 5 Theilen gewöhnlichem Natriumphosphat und 2 Theilen $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}$ in heissem Wasser und Erkaltenlassen bereitet. Grosse, durchsichtige, monocline Krystalle, die leicht schmelzen und Natriummetaphosphat (PO_3Na)₆ hinterlassen, weshalb man das Salz zu Löthrohrversuchen und Phosphorsalzperlen benutzt.

Ammoniumsulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, entsteht bei sehr tiefer Temperatur aus Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder beim Einleiten der Dämpfe, welche man aus Kaliumsulfid und Salmiak erhält, in eine auf -20° abgekühlte Vorlage; wasserhelle, glänzende, leicht lösliche Krystalle, die an der Luft unter NH_3 -verlust in Ammoniumsulfhydrat übergehen. **Ammoniumsulfhydrat**, $(\text{NH}_4)\text{SH}$, aus gleichen Raumtheilen Ammoniak und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur; scheidet sich beim Einleiten von H_2S in alkoholisches Ammoniak krystallinisch aus. Schon gegen 50° ist es ganz in NH_3 und H_2S dissociirt. Die wässrige Lösung gewinnt man durch Sättigen von Ammoniaklösung mit H_2S ; dieselbe ist frisch bereitet farblos, wird aber beim Stehen gelb, indem sich durch die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs Polysulfide bilden; dieses gelbe Schwefelammonium entsteht auch beim Auflösen von Schwefel in der farblosen Lösung des Ammoniumsulfhydrats und findet Verwendung zu analytischen Zwecken. Mehrere von den Polysulfiden des Ammoniaks lassen sich in orangegelben oder rothen Krystallen gewinnen, die sich in der Wärme zerlegen, indem Schwefel zurückbleibt.

Zu den Ammoniumsalzen stellte man die Hydrazinsalze in ein ähnliches Verhältniss, wie die Salze des zweiwerthigen Calciums zu denjenigen des einwerthigen Kaliums; demgemäss konnte man in den Salzen des Hydrazins auch die zweiwerthige „Hydrazoniumgruppe“ ($\text{NH}_2\text{—NH}_2$) annehmen. Den Kalksalzen gleichen die Hydrazinsalze in mehrfacher Hinsicht, beispielsweise durch die Schwerlöslichkeit des Hydrazinsulfats. Trotzdem gibt man neuerdings einer etwas abweichenden Auffassung (S. 67) den Vorzug, indem man das schwerlösliche Hydrazinsulfat, $\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4$, als ein saures Sulfat $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{HSO}_4$ betrachtet, welchem das leicht lösliche Sulfat, $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, als neutrales Salz entspricht.

Chemische Verwandtschaft abhängig von der Stellung im System.

Die Alkalimetalle Natrium und Kalium sind unter allen bisher besprochenen Elementen die elektropositivsten (S. 122) und verdrängen alle übrigen Metalle aus ihren salzartigen Verbindungen. Hiervon hat man bei der Entdeckung und lange auch bei der Darstellung mancher Elemente, wie Magnesium (S. 310), Beryllium (S. 308), Aluminium (S. 291), Bor (S. 286) und Silicium (S. 256) Gebrauch gemacht. Seinerseits kann aber auch das Magnesium, obwohl minder elektropositiv als Natrium und Kalium, noch mit Vortheil zur Isolirung beispielsweise des Siliciums (S. 256) oder Bors (S. 286) benutzt werden. So verdrängen im Allgemeinen die elektropositiven Elemente die minder positiven oder gar negativen, ganz im Sinne der elektrochemischen Reihe, indem das Vereinigungsbestreben (Chemische Verwandtschaft, Affinität) zweier verschiedener Atome (oder Atomgruppen) sich um so mehr geltend macht, je grösser auch die Differenz in der Stärke der Polarität dieser Atome oder Atomgruppen ist. Da nach Berzelius die elektrochemische Reihe der basischen Oxyde im Wesentlichen mit derjenigen der Elemente übereinstimmt, versteht es sich ohne Weiteres, dass Kalilauge und Natronlauge im Stande sind, die übrigen Basen aus der wässrigen Lösung ihrer Salze zu verdrängen und in der Regel als unlösliche Hydroxyde abzuschcheiden.

Diese Verhältnisse sind zwar in der neueren Zeit neben anderen Problemen etwas zurückgetreten, haben aber darum von ihrer hervorragenden Bedeutung nichts eingebüsst, denn, wie bereits (S. 123) dargestellt worden ist, findet sich die elektrochemische Reihe von Berzelius, in einer freilich ganz bedeutend vervollkommenen Form, im periodischen oder natürlichen System der Elemente wieder. Nur sind in diesem letzterem nicht eine, sondern mehrere elektrochemische Reihen — die „Perioden“ — vorhanden.

Es sei hier nur noch kurz an einige praktische wichtige Fälle erinnert, in denen ein Metall ein anderes, welches in Salzform sich in wässriger Lösung befindet, zu ersetzen und auszuschcheiden vermag. Genau so, wie das Zink und Eisen den Wasserstoff aus verdünnter

Schwefelsäure in Freiheit setzen (S. 21), scheiden sie auch Metalle aus ihren Lösungen ab. So wird durch Zink flockiges Zinn aus Zinnchloridlösung gefällt, indem Zinkchlorid in Lösung geht (S. 279); ein in verdünnter Bleiacetatlösung eingestellter Zinkstreifen gibt einen „Bleibaum“ (S. 280); die Ausfällung des Kupfers durch Eisen benutzt man für die Gewinnung des ersteren Metalls (S. 350); ein in eine Quecksilberlösung eingetauchtes Kupferblech überzieht sich sofort mit einer Schicht von Quecksilber (Reaction auf letzteres), u. s. f. Derart hat man für die wichtigeren Schwermetalle, in Ergänzung der Reihe S. 122, nachstehende Reihenfolge, in welcher jedes Metall durch das ihm folgende elektropositivere aus seinen Salzen (d. h. Verbindungen mit elektronegativen Atomen oder Atomgruppen) verdrängt wird: — Au, Pt, Ag, Hg, Cu, Pb, Sn, Fe, Zn +. Uebrigens kommt auch dem Wasserstoffe selbst ein Platz in dieser Reihe zu, denn es ist nachgewiesen worden, dass er unter starkem Drucke einige Edelmetalle wie Silber und Gold, aus ihren Lösungen ausfällen kann; woraus sich die vollständige Analogie der Säurehydrate mit den Salzen ergibt (über die metallische Natur des Wasserstoffs vgl. S. 407).

Für die Gewinnung des Silbers entzieht man dasselbe seinen Verbindungen durch metallisches Quecksilber, wobei flüssiges Silberamalgame entsteht; in ähnlicher Weise kann man auch beim Golde verfahren. Nach neueren Versuchen vereinigt sich unter geeigneten Bedingungen auch sonst das sich in molecularer Form ausscheidende Metall mit dem die Fällung bewirkenden zu schwarzen, mitunter krystallisirenden Legirungen; so wurden erhalten Cu_2Cd , AuCd_3 , Cu_3Sn etc. (Ber. 27, I, 630.) Aus verdünnten Silbernitratlösungen erhält man mit Zink eine Silberzinklegirung, der jedoch durch concentrirte Silberlösung oder durch Säuren das Zink entzogen wird.

Unter ganz denselben Gesichtspunkten, also aus dem grösseren Vereinigungsbestreben bei grösseren „elektrischen Differenzen,“ erklärt sich auch die Verdrängung des Jods aus Wasserstoff- oder Metallverbindungen durch Brom, und diejenigen des Broms durch Chlor etc. (vgl. das bereits S. 165 f. Gesagte). Der Unterschied ist nur der, dass bei der Metallverdrängung der positive Bestandtheil des Moleküls durch einen positiveren ersetzt wird, während bei der Halogenverdrängung der negative Bestandtheil durch einen noch negativeren Ersatz findet: in einen wie im anderen Falle kommt die grössere elektrische Differenz der Atome oder Atomgruppen zur Geltung. Ebendasselbe ist aber auch der Fall, wenn Chlor aus seiner Verbindung mit der äusserst negativen Gruppe (O_3H) in der Chlorsäure durch das positivere Brom verdrängt wird; oder wenn das Jod an die Stelle des Chlors in der Ueberchlorsäure tritt, indem das positivere Jod eine grössere Affinität zu der höchst negativen Gruppe (O_4H) besitzt als Chlor.

Ueber die Umsetzungen der Salze.

Den allgemeinen Bemerkungen über die Vorbedingungen chemischer Processe (S. 115) ist speciell für die Reactionen der Metallsalze noch Einiges beizufügen.

Glatt verlaufende Umsetzungen zweier Salze, oder eines Salzes mit einer Säure oder mit einer Base, werden in erster Linie durch die starke Affinität der verschiedenen Componenten dieser Substanzen bedingt. Mischt man beispielsweise die wässrige Lösung genau äquivalenter Mengen von Kaliumfluorid und braunem Eisenchlorid, dann erfolgt glatte Umsetzung zu Ferrifluorid und Chlorkalium: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KFl} = \text{Fe}_2\text{Fl}_6 + 6\text{KCl}$; man erkennt das nicht nur an der Farblosigkeit der resultirenden Lösung, sondern auch daran, dass sie keine der äusserst empfindlichen Eisenchloridreactionen (z. B. Rothfärbung mit Rhodankalium) mehr gibt.

Glatte Zersetzungen erfolgen besonders auch dann, wenn die physikalischen Eigenschaften eines Productes (z. B. dessen Unlöslichkeit, die indessen auch wiederum mindestens theilweise durch die Affinität seiner Bestandtheile bedingt wird) die Ausscheidung desselben aus der Reactionsmischung veranlassen. Vermischt man die concentrirten oder verdünnten Lösungen äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat und Chlorbaryum, dann findet die vollständige Fällung des Baryums als ganz unlösliches Baryumsulfat statt: $\text{SO}_4\text{K}_2 + \text{BaCl}_2 = \text{SO}_4\text{Ba} + 2\text{KCl}$.

Sehr häufig hängt der mehr oder weniger vollständige Reactionsverlauf von den physikalischen Bedingungen des Versuchs (Druck, Temperatur), von der grösseren oder geringeren Wassermenge, die zugegen ist u. s. w., ab.

Mischt man äquivalente Mengen von gepulvertem Natriumnitrat und concentrirter Schwefelsäure und erhitzt sie, dann destillirt Salpetersäure über (S. 73) u. Natriumsulfat bleibt im Rückstand: $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{NO}_3\text{Na} = \text{SO}_4\text{Na}_2 + 2\text{NO}_3\text{H}$; für den vollständigen Umsatz ist hier die Verflüchtigung der Salpetersäure entscheidend.

Lässt man dagegen gleiche Aequivalente (in Grammen) Natronhydrat, Salpetersäurehydrat und Schwefelsäurehydrat in wässriger Lösung auf einander reagiren, dann befinden sich in dieser Lösung nebeneinander in bestimmter Menge Natriumnitrat, Natriumbisulfat, Hydrate der Schwefelsäure und Hydrate der Salpetersäure; zu demselben Endzustand gelangt man auch, wenn man von 1 Aequivalent (in Grammen) Natriumnitrat und 1 Aeq. Schwefelsäure [wobei 288 kleine cal. entbunden werden], oder von 1 Aeq. Natriumsulfat und 1 Aeq. Salpetersäure [wobei eine Wärmeabsorption von 1752 cal. im Calorimeter zu beobachten ist] ausgeht. Die genaue Kenntniss der „Wärmetönungen“ aller Vorgänge, die in einer solchen Lösung eintreten können, führt auf Grund obiger Daten zu dem Resultat, dass $\frac{2}{3}$ des Natrons sich mit der Salpetersäure, und $\frac{1}{3}$ sich mit der Schwefelsäure verbinden.

Mischt man Natriumnitrat mit einer äquivalenten Menge Chlorkalium, beide in der erforderlichen Menge heissen Wassers gelöst, dann erfolgt Umsetzung nach der Gleichung: $\text{NO}_3\text{Na} + \text{KCl} = \text{NO}_3\text{K} + \text{NaCl}$; das Chlornatrium scheidet sich fast ganz aus und aus der Mutterlauge kann man reinen Kalisalpeter gewinnen (S. 472). Bringt man aber die beiden Salze in verdünnter Lösung zusammen, dann sind in der letzteren nach Berthollet alle 4 Salze vorhanden, die nach der Gleichung bei der wechselseitigen Umsetzung in Betracht kommen können.

Die Umsetzung von Silbernitrat mit Chlorkalium: $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{KCl} = \text{NO}_3\text{K} + \text{AgCl}$, ist dagegen unter allen Umständen vollständig, weil das Chlorsilber sich stets als ganz unlöslicher Körper ausscheidet.

Eine Erklärung für den Gleichgewichtszustand von in Lösung auf einander einwirkenden Salzen bietet die Theorie von Guldberg und Waage, wonach die Kräfte je zweier einander entgegenwirkender Processe einander gerade gleich sein müssen. Die Kraft, mit welcher ein Process sich geltend zu machen sucht, ist proportional den gerade vorhandenen Mengen derjenigen Stoffe, deren Anwesenheit für sein Eintreten erforderlich ist, und ausserdem einer gewissen, nur von der Natur des Processes abhängigen Constanten. Aus diesen Grössen lässt sich stets eine bestimmte Gleichung für das Gleichgewicht aufstellen.

67. Rubidium.

$\text{Rb} = 85.4$.

Gelegentlich ihrer spectralanalytischen Untersuchungen entdeckten Bunsen und Kirchhoff 1860 im Lepidolith von Rozena in Mähren das Rubidium (rubidus = dunkelroth), dessen Anwesenheit in jenem Kaliumaluminiumsilicat, obwohl dasselbe nur 0.24 Proc. Rubidium enthält, sich bei dessen Verarbeitung durch zwei prachtvolle violette und zwei im äussersten Roth liegende Linien verräth (vgl. d. Spectraltafel).

Das Rubidium ist als Begleiter des Kaliums sehr verbreitet, obwohl es stets nur in geringen Mengen auftritt. Eine ziemlich ergiebige Quelle für Rubidiumpräparate ist neuerdings der rubidiumhaltige Stassfurter Carnallit geworden. Eine ganz scharfe Trennungsmethode des Rubidiums von dem überaus ähnlichen Kalium gibt es nicht; weil Rubidiumplatinchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{RbCl}$ noch schwerer löslich in Wasser ist, als das Kaliumplatinchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, lässt sich dieses letztere durch Auskochen mit Wasser entfernen.

Das Rubidium selbst kann durch Destillation seines verkohlten weinsauren Salzes aus einer eisernen Retorte isolirt werden, ganz so wie Kalium. Leichter erhält man es durch Glühen seines Oxydhydrats mit Aluminium ($4\text{RbOH} + \text{Al}_2 = \text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Rb}_2 + 2\text{H}_2$); oder durch Glühen von Rubidiumhydroxyd mit Magnesium ($2\text{RbOH} + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + 2\text{Rb} + \text{H}_2$) in einem nahtlosen Eisenrohr, dessen abgebogenes Ende in Paraffinöl eintaucht. Rubidium ist silberweiss und selbst bei starker Kälte noch sehr weich; sein spec. Gew. ist 1.52; es schmilzt bei 38.5° ; sein Dampf erscheint blaugrün. An der Luft oder in trockenem Sauerstoff oxydirt es sich unverzüglich, im letzteren zu Rubidiumdioxyd RbO_2 . Auf Wasser geworfen, verbrennt es sofort mit violetter Flamme.

Rubidiumoxydhydrat, RbOH , gleicht dem Aetzkali. Rubidiumchlorid, RbCl , glasglänzende Würfel, leichter in Wärme löslich, schmelzbarer und flüchtiger als Chlorkalium. Rubidiumjodid, RbJ , vereinigt sich mit Br_2 zu RbBr_2J . Auch RbBr_3 , RbCl_4J und ähnliche Halogenverbindungen sind bekannt. Rubidiumalaun, $\text{SO}_4\text{Rb}_2 + (\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$, ist etwa sechsmal schwerer in Wasser löslich als Kalialaun, und daher gleichfalls zur Trennung der beiden Alkalimetalle geeignet.

68. Cäsium.

Cs = 133.

Das Cäsium, wie das Rubidium ein vollständiges Analogon des Kaliums und das elektropositivste aller Elemente, wurde von Bunsen und Kirchhoff 1860 mit Hilfe der Spectralanalyse als das erste Glied in der langen Reihe von Grundstoffen aufgefunden, deren Kenntniss die Chemie dieser weitreichendsten unter allen Forschungsmethoden verdankt. Die Mutterlauge der Dürkheimer Salzsoole enthielt ein Alkalisalz, dessen in der Flamme sich verflüchtigende Dämpfe im Spectralapparat zwei bis dahin noch unbekannte, ausgezeichnet blaue Linien erkennen liessen (vgl. d. Spectraltafel). Das neue Alkalimetall, welches diese Erscheinung bewirkte, erhielt den Namen Cäsium (von cäsus = himmelblau). Auch das Cäsium tritt zugleich mit den anderen Alkalien in grosser Verbreitung auf, findet sich aber fast immer nur in sehr kleinen Mengen. Seine Trennung vom Kalium beruht, ganz so wie diejenige des Rubidiums, auf der grossen Schwerlöslichkeit des Cäsiumplatinchlorids, $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{CsCl}$, dem man durch Auskochen mit Wasser das leichter lösliche Kaliumdoppelsalz vollständig entziehen kann.

Häufig tritt dann der Fall ein, dass ein Gemenge von Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid zurückbleibt; man erhitzt dasselbe im Wasserstoffstrom und trennt Rubidium- und Cäsiumchlorid mit Wasser vom reducirten metallischen Platin; die beiden seltenen Alkalimetalle lassen sich nun von einander scheiden, nachdem man sie in weinsaure Salze übergeführt hat, da das saure weinsaure Rubidium in Wasser viel schwerer löslich ist als das Cäsiumsalz. Die Trennung lässt sich auch mit Hilfe der Alaune bewerkstelligen, da der überhaupt sehr schwer lösliche Cäsiumalaun in einer concentrirten, kalten Lösung von Rubidiumalaun sich gar nicht löst. Ein sehr seltenes Mineral der Insel Elba, der Pollux, enthält 34 Proc. Cäsiumoxyd.

Das metallische Cäsium ist äusserst schwierig zu isoliren; es wurde durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Cäsiumcyanid und Baryumcyanid als silberweisses, sehr weiches Metall erhalten. Es schmilzt bei $26-27^\circ$, siedet bereits bei 270° , hat bei 15° das spec. Gew. 1.88 und entzündet sich an der Luft sehr rasch.

Das Cäsiumoxydhydrat, CsOH , ist eine sehr starke Base. Cäsiumchlorid, CsCl , bildet zerfliessliche Würfel. Cäsiumalaun, $\text{SO}_4\text{Cs}_2 + (\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser noch etwa 22mal schwerer löslich als Kalialaun.

Für diejenigen Elemente, deren chemisches Verhalten übereinstimmt und die auch im periodischen System eine benachbarte Stellung einnehmen, beobachtet man ähnliche, oder doch in analoger Richtung sich ändernde Spectren (vgl. d. Spectraltafel). Bei Kalium, Rubidium und Cäsium ist zunächst ein continuirliches Spectrum vorhanden; am rothen und am blauen Ende treten für diese drei Elemente die charakteristischen Linien auf; mit wachsendem Atomgewicht wird das continuirliche Spec-

trum unbedeutender und rücken zugleich die rechts befindlichen, besonders hervorragenden Linien mehr nach der Mitte. Entsprechendes nimmt man auch in der Gruppe des Calciums, Strontiums und Baryums, sowie in derjenigen des Galliums, Indiums und Thalliums wahr, wo die besonders ausgezeichneten Linien nach der Mitte des Spectrums gehen. Nachdem die Spectralanalyse schon die werthvollsten Aufschlüsse über die einheitliche Zusammensetzung des Weltalls geliefert hat, weist sie derart auch auf die Einheit der Materie überhaupt hin, im Einklang mit den zahlreichen Problemen, welche das periodische System aufstellt — Probleme, deren Lösung in näherer oder fernerer Zukunft der chemischen Disciplin stets wachsende Bedeutung verschaffen, zugleich aber auch dieselbe mit ihrer Schwesterwissenschaft, der Physik, wiederum vereinigen wird.
