

$= B_2C_2 + 3CO$; die Mischung wird im elektrischen Ofen um einen die Elektroden verbindenden Kohlenkern gelegt. Man erhält so ein graphitähnliches Product; dieses Pulver bildet bei höherer Temperatur eine schwammige Masse, welche schmiedbar und walzbar ist. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt Borcarbid zu einer metallähnlichen Masse. In den meisten Lösungsmitteln ist das Carbid unlöslich; durch Sauerstoff wird es nur schwer, von Bleichromat leicht verbrannt. — Ein Borcarbid CB_2 vom spec. Gew. 2.51, härter als Carborundum und selbst Diamant ritzend, wurde von Moissan aus Bor oder Borsäure und Kohlenstoff erhalten.

21. Aluminium.

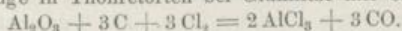
Al = 27.11.

Obwohl man schon seit sehr langer Zeit wusste, dass im Alaun eine Erdart mit Schwefelsäure verbunden ist, zeigte doch erst Marggraf 1754, dass die „Alaunerde“ von Kalk vollständig verschieden ist und dass die Erdart des Alauns sich im Thon in Verbindung mit Kieselsäure vorfinde, von welchem ungleich wichtigeren Vorkommen dieser Erde die Benennung Thonerde verblieb. Nach vielfachen vergeblichen Bemühungen anderer Chemiker gelang es Wöhler 1827, das Metall des Alauns (alumen) und der Thonerde, das Aluminium, aus $AlCl_3$ und Kalium, in reinem Zustande zu gewinnen. Bunsen stellte 1854 das Aluminium zum ersten Male durch Elektrolyse aus $Al_2Cl_6 \cdot NaCl$ her.

Als einer der wesentlichsten Bestandtheile der festen Erdrinde zeigt sich das Aluminium gleich hinter dem Sauerstoff und Silicium, wenn auch stets in gebundenem Zustande. Sein Oxyd Al_2O_3 ist der hexagonal-rhomboedrische Korund, der in blauer Färbung als Sapphir, in rother als Rubin erscheint, nach dem Diamant die härtesten Steine; in derber Varietät als Smirgel. Letzterer wird häufig von einem Thonerdehydrat, dem rhombischen Diaspor, $(AlO.OH)_n$ oder $Al_2O_3 \cdot H_2O$ begleitet; ein Hydrat $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, in welchem die Thonerde theilweise durch Fe_2O_3 ersetzt wird, ist der praktisch wichtige Bauxit. Das wasserreichste Thonerdehydrat $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ findet sich als Hydrargillit. In der grössten Verbreitung tritt die Thonerde jedoch in den Silicaten auf, unter denen der Kalifeldspath oder Orthoklas $Si_6O_{16}Al_2K_2 = [3SiO_2 \cdot Al_2O_3] + [3SiO_2 \cdot K_2O]$ voransteht. Durch dessen Verwitterung entsteht das Kaolin oder Porzellanthon: $Si_2O_9Al_2H_4 = 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + H_2O$. Der Alaun wurde bis in die neueste Zeit aus dem Alaunstein oder Alunit, einem basischen Kali-Thon-erdesulfat $(SO_4)_3Al_2 + SO_4K_2 + 2Al_2O_6H_6$, gewonnen, dem Producte der Zersetzung von Laven oder Trachyten durch Luft und Schwefeldioxyd; oder aus Alaunschiefern und Alaunerde. Von besonderer Bedeutung ist auch der monokline Kryolith, ein Doppelfluorid $AlF_3 \cdot 3NaF$, welches in Grönland mächtige Ablagerungen bildet.

Durch Kohlenstoff wird die Thonerde erst dann reducirt, wenn sie bei den enormen Hitzegraden des elektrischen Ofens mit Kohlenstoffdämpfen in Berührung kommt. Zur Gewinnung des Aluminiums reducirt man bis in die neueste Zeit dessen Halogenverbin-

dungen mit Hilfe von Natrium (Deville). Hierzu wird Bauxit durch Schmelzen mit Soda im Flammofen zunächst in Thonerdenatron $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ übergeführt, aus dessen wässriger Lösung durch Kohlendioxyd Thonerde ausgefällt, letztere mit Kohle zu Kugeln geformt und das Gemenge in Thonretorten bei Glühhitze mit Chlor behandelt:



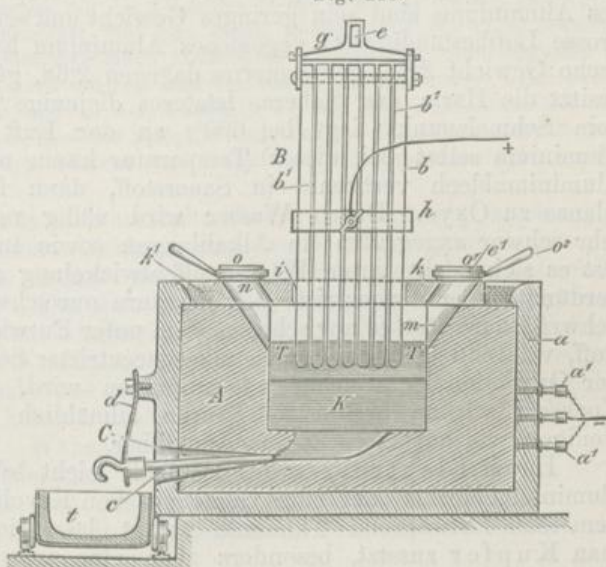
Das sich verflüchtigende Aluminiumchlorid setzt sich in einer Kammer ab. Zur Aluminiumdarstellung vermittelt Natrium wurden auch Natriumaluminiumchlorid, $\text{AlCl}_3\text{Na} = \text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ (aus Chlornatrium und den Thonerde-Kohle-Kugeln), sowie Kryolith $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ benutzt. Die Reduction dieser Verbindungen geschah in Tiegeln durch Natrium bei Rothglut: $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF} + 3\text{Na} = \text{Al} + 6\text{NaF}$, unter passenden Vorsichtsmaassregeln; beim Kryolith z. B. drückte man in dessen Schmelze mit Kochsalz das nöthige Natrium mit einer Löffelartigen Vorrichtung hinein. Nach wenigen Minuten ist die Reaction, welche sich unter lebhaftem Aufwallen vollzieht, beendet und am Boden des Tiegels findet man nahezu reines Aluminium.

Seit etwa vier Jahren electrolysirt man in grossen Maassstabe Thonerde in einem Bad von mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens geschmolzenem Kryolith, dessen Zusammensetzung man durch beständiges Zufügen von Thonerde constant erhält. Bei diesem Verfahren zerfällt die Thonerde in Aluminium und Sauerstoff. Zur Erzeugung des elektrischen Stroms benutzt man natürliche Wasserkräfte (Rheinfall von Schaffhausen, Niagara).

Die beistehende Figur 116 zeigt einen zur Zerlegung der Thonerde mittelst des elektrischen Stroms dienenden Apparat.

Die Schmelzung der Thonerde oder des mit Thonerde gesättigten Kryoliths und Ausscheidung des Aluminiums geschieht nach Héroult in einem Tiegel A (aus Kohle). Derselbe ist von einer Metallhülle a umgeben, in welche der elektrische Strom (negativer Pol) bei a' geleitet wird. Als positiven Pol hat der Apparat ein Bündel B aus Kohlenplatten b, die bei h und g zusammengehalten werden, während flüssiges Metall am Boden des Tiegels A den negativen Pol bildet. Der Grund des Kohlentiegels hat einen, den continuirlichen Betrieb ermöglichenden Auslauf C, der mit einem Kohlenstab c geschlossen werden kann und ein Abfliessen des glühenden Metalls in die Form t gestattet. Die oberen Oeffnungen des Tiegels sind bei k und k' durch Graphitplatten verschlossen, desgleichen die zum Nachfüllen benutzten Kanäle (n) durch Platten (o und o') die mit Griffen (o²) versehen sind. Man setzt den Process in Gang, indem man am Boden des Tiegels Kupfer (K) durch den Strom schmilzt, und dann im weiteren nur noch Thonerde (T), eventuell auch ein Doppelsalz derselben, wie Kryolith, der geschmolzen mit Thonerde (25 pCt.) gesättigt wird, nachfüllt; zweckmässig werden auch die Wände des Tiegels mit Bauxit oder Thon gefüttert.

Fig. 116.



Aussichtsreich ist auch die Elektrolyse von Aluminiumsulfid, durch welche ein sehr reines Metall geliefert wird. Man stellt zu diesem Zweck aus Thonerde die Doppelsulfide des Aluminiums mit den Alkalien oder Erdalkalimetallen her, z. B. $\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_3$, und löst diese in einem Bad von geschmolzenen Chloriden oder Fluoriden, worauf man einen schwach gespannten Strom einwirken lässt. Die Temperatur steigt nicht so hoch, um die Kohlenanoden, an denen Schwefeldämpfe auftreten, zu zerstören. Diese Verfahren werden noch fortwährend verbessert.

Aluminium ist zinn- bis silberweiss und politurfähig. Seine grosse Dehnbarkeit gestattet die Herstellung sehr feinen Drahts und dünnen Blechs, am leichtesten bei etwa 100° . Grössere Stücke besitzen hellen Klang. Aluminium leitet die Elektrizität drei- bis viermal besser wie Eisen, ist dagegen nicht magnetisch. Die hervorragendsten Eigenschaften des Aluminiums sind sein geringes Gewicht und seine verhältnissmässig grosse Luftbeständigkeit: gegossenes Aluminium hat bei 22° das specifische Gewicht 2.64, gehämmertes dagegen 2.68, gezogen 2.70; ersteres besitzt die Härte des Silbers, letzteres diejenige von weichem Eisen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 660° : an der Luft oxydirt sich reines Aluminium selbst bei dieser Temperatur kaum und erst ganz dünnes Aluminiumblech verbrennt in Sauerstoff, dann freilich mit hellstem Glanze zu Oxyd. Durch Wasser wird völlig reines Aluminium nur sehr schwer angegriffen; in Alkalilaugen sowie in wässriger Salzsäure löst es sich leicht unter Wasserstoffentwicklung auf; dagegen wirken verdünnte oder concentrirte Salpetersäure nur schwierig ein; verdünnte Schwefelsäure löst es nur sehr langsam unter Entwicklung von Wasserstoff, während beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Folge der Oxydation Schwefeldioxyd entbunden wird. Bei Gegenwart von Kochsalz wirken organische Säuren allmählich ein, immerhin aber weniger, wie auf Eisen, Zinn oder Silber.

Durch Elektrolyse des ziemlich leicht schmelzbaren Natriumaluminiumchlorids oder eines Gemenges von Kryolith und Chlornatrium, dem man fortwährend Thonerde zufügt, lässt sich im Grossen, wenn man Kupfer zusetzt, besonders auch eine werthvolle Legirung, die Aluminiumbronze gewinnen. Dieselbe besteht aus ca. 10 Procent Aluminium mit ca. 90 Procent Kupfer, ist von grösserer Festigkeit als der Stahl, sehr hart und elastisch, ähnelt in Farbe und Glanz dem silberhaltigen Golde; nach wiederholtem Umschmelzen ist die Verbindung ihrer Bestandtheile eine so innige, dass man sie schmieden und giessen kann. Anfangs wegen eines noch zu hohen Preises nur zu physikalischen Apparaten etc. benutzt, findet die Aluminiumbronze neuerdings eine immer ausgedehntere Benutzung.

Das metallische Aluminium findet Verwendung bei der Verarbeitung von Eisen und Kupfer, deren Oxyde es reducirt; wegen seiner ausserordentlichen Leichtigkeit und Luftbeständigkeit dient es zur Verfertigung von Maassstäben, Gewichten und Instrumenten aller Art, zur Herstellung von Feldflaschen, Kochgeschirren, von Booten; endlich benutzt man es für Kunst- und Luxusgegenstände.

Aluminiumoxyd oder Thonerde, Al_2O_3 .

Aluminiumoxyd (Thonerde, Alaunerde), Al_2O_3 . Das bereits oben genannte mineralische Vorkommen derselben ist der Korund oder Smirgel. Letzterer kommt besonders in Kleinasien und in Massachu-

setts vor und wird wegen seiner Härte, die der des Diamants wenig nachsteht, als Schleif- und Poliermittel benutzt. (Vgl. Carborundum.)

Man glüht, um Thonerde darzustellen, gleiche Gewichte fein gemahlenen Kryolith und Kalkstein während zwei Stunden im Flammofen bei mässiger Rothglut, wodurch unlösliches Fluorcalcium entsteht, während man durch Auslaugen eine Lösung von Natriumaluminat, Aetznatron und Natriumcarbonat gewinnt, welche man durch Einleiten von CO_2 in einen Niederschlag von Thonerdehydrat, neben Sodalösung zerlegt. Während man letztere durch Eindampfen gewinnt, verarbeitet man die Thonerde theils auf Aluminiumsulfat und Alaun, theils auf metallisches Aluminium.

Neuerdings verwendet man zur Thonerdegewinnung möglichst kieselsäurearmen Bauxit, dessen Pulver man mit nahezu dem gleichen Gewichte calcinirter Soda im Flammofen vier Stunden auf Weissglut, jedoch nicht zum Schmelzen, erhitzt. Aus dem Schmelze durch Auslaugen mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge siedenden Wassers und Filtration entzogenen Natriumaluminat fällt man durch Kohlendioxyd das Thonerdehydrat. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Eindampfen Krystallsoda. Noch einfacher ist die Methode von Bayer, nach welchem man den Bauxit mit Natronlauge unter Druck bei $160-170^\circ$ aufschliesst und zu der erhaltenen Lösung von Natriumaluminat eine kleine Menge krystallisirter Thonerde zufügt, worauf sich das reine Thonerdehydrat alsbald vollständig ausscheidet, während die Natronlauge ohne weiteres wieder benutzt werden kann.

Künstlich gewinnt man amorphe Thonerde durch Glühen von Aluminiumhydroxyd, Ammoniakalaun oder anderen Thonerdesalzen mit flüchtiger Säure. Sie entsteht auch beim Erhitzen wässriger Thonerdesalzlösungen auf 350° . Das spec. Gew. der Thonerde schwankt, je nach dem schwächeren oder stärkeren Glühen zwischen 3.75 und 3.99. Schmilzt man sie im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen, so erstarrt sie krystallinisch und zeigt dann vollständig das Verhalten des Korunds. Dasselbe kommt auch dem durch Verbrennen des Metalls erhaltenen Oxyd zu. Während die amorphe Thonerde, wenn sie nicht zu stark geglüht wurde, sich in Säuren mit Leichtigkeit auflöst, wird die krystallisirte selbst von concentrirten Säuren nicht angegriffen. Dagegen löst sich die letztere in geschmolzenen Alkalien oder in Kaliumbisulfat auf.

Schmilzt man amorphes Oxyd Al_2O_3 mit Bleioxyd in einem hessischen Tiegel bei heller Rothglut, so scheidet die Kieselsäure des Tiegels aus dem zuerst gebildeten Bleialuminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ die Thonerde in ausgezeichneten, den natürlichen ganz ähnlichen Krystallen ab, welche bei anfänglichem Zusatz von etwas Chromoxyd die Farbe des natürlichen rothen Rubins, mit Kobaltoxyd diejenige des blauen Sapphirs annehmen (Frémy).

Aluminiumoxydhydrate (Thonerdehydrate). Das Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_6\text{H}_6 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ findet sich spärlich in kleinen monoclinen sechsseitigen Tafeln als Hydrargillit; einen amorphen, gallertartigen Niederschlag erhält man bei Soda- oder Ammoniakzusatz zu einer Thonerdelösung; die in der Kälte ausgefällte, gut ausgewaschene und bei 100° getrocknete farblose Substanz hat die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_6\text{H}_6$ und ist in Säuren und wässrigen Alkalien leicht löslich.

Ein wasserärmeres Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist der in mächtigen Ablagerungen in Kärnthen, Frankreich und im Kaukasus auftretende, eisenhaltige Bauxit, neuerdings ein Hauptausgangsmaterial

für Thonerdepräparate. Thonerdesalze geben ein solches Hydrat, wenn man sie heiss fällt, längere Zeit in der siedenden Flüssigkeit lässt und bei 100° trocknet.

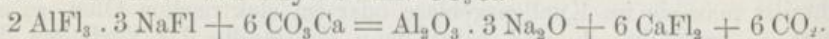
Bei reichlich 300° geht das Thonerdehydrat unter nochmaligem Wasseraustritt in das Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über. Das krystallisierte mineralische Vorkommen dieser Hydratform ist der rhombische Diaspor.

Beim Glühen endlich tritt alles Wasser aus den Thonerdehydraten aus, indem dieselben in wasserfreie Thonerde Al_2O_3 (s. o.) übergehen.

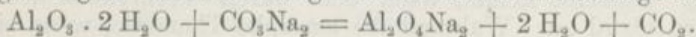
Obwohl das Thonerdehydrat vorwiegend die Eigenschaften eines basischen Oxydhydrats besitzt, zeigt es doch, wie auch andere schwache Basen dies thun, starken Basen gegenüber das Verhalten eines salzbildenden Hydrats, einer Säure, obwohl einer äusserst schwachen: frisch gefälltes Thonerdehydrat löst sich demgemäss in Natron- oder Kalilauge zu Aluminaten auf: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, welche durch Eindampfen im Vacuum oder Weingeistzusatz ausgefällt werden. Die weniger leicht löslichen Hydrate, sowie die wasserfreie Thonerde Al_2O_3 , auch in krystallisiertem Zustand, werden durch Schmelzen mit Kalihydrat gleichfalls in Aluminate übergeführt, die in trockenem Zustande, somit in der Wärme äusserst beständig sind.

Kaliumaluminat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$, bildet harte Krystalle.

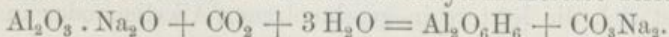
Natriumaluminat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$. Im Grossen durch Schmelzen von Kryolith mit CO_2Ca :



Auslaugen ergibt Aluminatlösung. Ebenso Bauxit mit Soda geschmolzen:



Diese Aluminate sind in wässriger Lösung sehr unbeständig und werden schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in dieselbe zerlegt, z. B.:



Das so ausfallende Thonerdehydrat ist die vorzugsweise aus Bauxit gewonnene gewöhnliche Thonerde des Handels. Das Thonerdehydrat kann sich mit der Baumwollenfaser innig verbinden, und bildet andererseits mit gewissen organischen Farbstoffen Salze, sogenannte Farblacke; hierauf beruht die Anwendung der Alkalialuminate und auch der Thonerdesalze (s. u.) in der Färberei und Druckerei (Beizen), um den Farbstoff dauernd auf der Faser zu fixiren.

Die Aluminate der Erdalkalimetalle sind unlöslich und fallen als weisse Niederschläge aus den obigen auf Zusatz von Kalk-, Strontian- oder Barytsalzen aus:



In der Natur finden sich solche Aluminate in regulären Oktaedern krystallisiert als Spinelle: der gewöhnliche Spinell ist Magnesiumaluminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$; der Eisenspinell $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ mit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$; der Zinkspinell oder Gahnit hauptsächlich Zinkaluminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$; u. s. f. Nur der Chrysoberyll, Berylliumaluminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$ krystallisiert rhombisch. Diese Mineralien sind auch künstlich mit allen ihren

Eigenthümlichkeiten dargestellt worden, u. a. indem man ihre Bestandtheile mit Bortrioxyd als Lösungsmittel zusammenschmolz.

Wie es im Dialysator gelingt, eine rein wässrige Kieselsäurelösung (s. d.) zu gewinnen, so kann man sich in gleicher Weise z. B. mit Hilfe von löslichem, basischem Aluminiumchlorid oder basischem Thonerdeacetat auch wässrige Thonerdelösung verschaffen. Man erhält aus den genannten Salzen eine Lösung, welche mit Spuren von Säuren, Alkalien und Salzen leicht coagulirt, indem sich gallertartiges Thonerdehydrat ausscheidet; auch nach kurzem Stehen tritt die nämliche Fällung ein.

Halogenverbindungen des Aluminiums.

Aluminiumfluorid, AlF_3 . Entsteht aus Thonerde und deren Hydraten mit wässriger oder gasförmiger Fluorwasserstoffsäure, als in Wasser unlöslicher und gegen Säuren und wässrige Alkalien beständiger Körper. Durch Sublimation in einem Wasserstoffstrome erhält man würfelförmliche Rhomboëder. In überschüssiger Fluorwasserstoffsäure löst es sich auf, anscheinend zu Aluminiumfluorwasserstoff $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{HFL}$. Von den Salzen dieser Säure ist wichtig der **Kryolith** $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$ (s. o.), den man auch künstlich durch Eindampfen eines Gemenges von 1 Mol. Thonerde, 3 Mol. Soda mit Fluorwasserstoff, und Erhitzen des Rückstandes erhält; weisse, durchscheinende, in Wasser unlösliche Massen. Dieselbe wird zersetzt durch Schwefelsäure, Kochen mit wässrigen Alkalien oder Kalkhydrat, Schmelzen mit Kalk oder kohlensaurem Kalk (s. o.) Man pflegt aus den gebildeten Aluminaten vermittelst Kohlendioxyd die Thonerde zu fällen. Neuerdings sind jedoch für die Gewinnung der letzteren Bauxit und Thon fast ganz an die Stelle des Kryoliths getreten.

Aluminiumchlorid, AlCl_3 . Lässt sich durch Erhitzen von Aluminium in Chlorgas gewinnen. Im Grossen wird es durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Aluminiumoxyd und Kohle dargestellt ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + 3 \text{Cl}_2 = 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{CO}$), und durch Sublimation über Eisen oder Aluminium — welche unter gewöhnlichem Druck bei kleineren Mengen ohne vorherige Schmelzung bei ca. 183° erfolgt — frei von Eisenchlorid als blendend weisse Krystallmasse oder in hexagonalen Blättchen erhalten. Es ist sehr hygroskopisch und raucht an feuchter Luft; Wasserdampf zerlegt es rasch in Salzsäure und Thonerde. — Die Dampfdichte entspricht zwischen 200° und 400° der Formel Al_2Cl_6 , dagegen bei 700° bis 1000° der Formel AlCl_3 , eine Beobachtung, die durch Annahme der Dreiwertigkeit des Aluminiums gedeutet werden kann und sich dann in Uebereinstimmung mit dessen Verhalten gegen organische Radicale befindet (Aluminium bildet eine Trimethylverbindung $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, Triäthylverbindung $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ u. s. f.); aus dem Vorhandensein polymerer Molecularcomplexe bei tieferen Temperaturen, glaubte man früher die Vierwertigkeit des Aluminiums ableiten zu sollen. — Als Reagens ist Aluminiumchlorid in der organischen Chemie von sehr grosser Bedeutung, indem es zahlreiche wichtige Synthesen ermöglicht.

Aus der Lösung von Aluminium, seinem Oxyd oder dessen Hydraten in Salzsäure scheiden sich nach dem Concentriren zerfliessliche, wasserhaltige Krystalle $\text{AlCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ab, die beim Erwärmen in Salz-

säure, Wasser und Thonerde zerfallen — eine Folge der schwachen Basicität der letzteren.

Aluminiumchlorid vereinigt sich mit anderen Chloriden beim Zusammenschmelzen zu Doppelsalzen: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$, Natriumaluminiumchlorid, eine farblose Krystallmasse, die bei 185° schmilzt und sich bei Glühhitze verflüchtigt. Nicht so hygroskopisch wie AlCl_3 . Analog dem Borchlorid vereinigt sich auch das Aluminiumchlorid zu wohldefinierten, verhältnissmässig beständigen Verbindungen mit Substanzen wie POCl_3 , NOCl , PCl_5 , PH_3 , SCl_4 .

Aluminiumbromid, AlBr_3 . Wird mit Brom genau so, wie das Chlorid mit Chlor, gewonnen. Farblos und krystallinisch; Schmp. 93° ; Sdp. 265° ; specif. Gew. 2.54. Verhält sich dem Chlorid ganz analog.

Aluminiumjodid, AlJ_3 . Direct aus den Bestandtheilen beim Erhitzen im geschlossenen Raume; oder durch mehrtägiges Stehenlassen von Aluminiumblech mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung und Abdestilliren des letzteren. Farblose Krystallmasse; Schmp. 185° ; Sdp. ca. 350° ; specif. Gew. 2.63. Es verhält sich, wie auch das Bromid, dem Chlorid vollständig gleich, gibt ein Hydrat $\text{AlJ}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, und krystallisirende Doppelsalze, wie $\text{AlJ}_3 \cdot \text{KJ}$.

Verbindungen des Aluminiums mit Oxysäuren.

Das Aluminiumoxyd, die Thonerde, ist eine schwache Base und vermag deshalb mit schwachen Säuren keine stabilen salzartigen Verbindungen zu bilden. Aus den Aluminaten wird daher durch Kohlensäure die freie Base ausgefällt (s. o.), da u. a. ein Aluminiumcarbonat nicht existenzfähig oder mindestens höchst unbeständig ist. Aehnliches gilt für SO_2 , H_2S u. s. w.

Aluminiumsulfat (Schwefelsaure Thonerde), $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$. Dieses Salz ist in neuerer Zeit für wichtige Zwecke an Stelle des früher benutzten Alauns (s. u.) getreten, seit die niedrigen Preise der Schwefelsäure seine Bereitung in grossem Maassstabe mit Hilfe derselben gestatten. Man gewinnt das reine Aluminiumsulfat, indem man eisenfreie Thonerde, aus Kryolith und hauptsächlich aus Bauxit, in der theoretischen Menge Schwefelsäure (von der Stärke der „Kammersäure“) löst und die klare Lösung bis zu einem festen Kuchen verdampft. Ein weniger reines Product wird durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf Bauxit gewonnen. Oder auch, indem man Thon (weissen Kaolin oder Porzellanthon) zunächst glüht, um ihn porös und zersetzlich zu machen und hierauf in Bleipfannen mit Schwefelsäure vom specif. Gew. 1.5 digerirt. Nachdem das Aluminiumsilicat durch die Säure aufgeschlossen worden ist, filtrirt man von der breiartig ausgeschiedenen Kieselsäure ab und verarbeitet diese rohe Lösung von Aluminiumsulfat auf das gereinigte Salz, oder auch, durch Zusatz von Kaliumsulfat, auf sein wichtiges Doppelsalz, den Alaun.

Das Aluminiumsulfat krystallisirt aus Wasser nur schwer als $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ in luftbeständigen, perlmutterglänzenden, dünnen monoclinen Blättchen; leichter aus einer salzsauren Lösung in Tafeln. In Wasser ist es sehr löslich, schmilzt leicht beim Erwärmen in seinem

Krystallwasser, welches es dann abgibt, indem $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ als poröse, in Wasser sehr zählösliche Masse zurückbleibt. Auf Alaunfelsen und bei Vulkanen findet sich das nämliche Hydrat als „Keramohalit“.

Das eisenfreie Präparat wird als „Beize“ in der Färberei und im Zeugdruck benutzt. In den verschiedensten Qualitäten gebraucht man Aluminiumsulfat zum Leimen des Papiers, indem man es dem bereits mit Colophonium in Alkalilösung versetzten Papierbrei zufügt; hierdurch entsteht eine Fällung von harzsaurer Thonerde, als Bindemittel für die Papierfaser.

Alaune. Weit leichter wie das Aluminiumsulfat krystallisiren, und waren aus diesem Grunde seit Alters bekannt und im Gebrauch, dessen schwerer lösliche regulärktaedrische Doppelverbindungen mit Alkalisulfaten, von denen Kalialaun $[(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 24\text{H}_2\text{O}]$ die wichtigste ist. Der Alaunstein $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ein basisches Doppelsulfat, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kali-Thonerde-Silicate entstanden, vorzugsweise in vulkanischen Gebieten Italiens und Ungarns, wird durch Brennen löslich gemacht, mit Wasser angefeuchtet und nach längerem Liegen ausgelaugt; aus der Lösung krystallisirt beim Eindunsten direct der „römische Alaun“. Früher stellte man in grossem Maassstabe auch aus dem Alaunschiefer, einem eisenkieshaltigen, bituminösen Schiefer Thonerdesulfat her, zu dessen unreiner Lösung Kaliumsulfat zugefügt werden musste. Neuerdings hat die Möglichkeit der billigen Fabrication von reinem Aluminiumsulfat den Alaun mehr und mehr verdrängt; doch werden immerhin beträchtliche Mengen desselben aus eben solchem Aluminiumsulfat durch Kaliumsulfatzusatz noch stets gewonnen. — **Kalialaun** (Kalium-Aluminium-Sulfat) bildet grosse, farblose, durchsichtige Octaeder, (Fig. 117, 118), deren Ecken oft durch Würfel Flächen abgestumpft sind. Bei 10° bedarf er das 10fache, bei 100° nur etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an Wasser zur Lösung. In höherer Temperatur gibt er das Wasser unter Zurückbleiben einer weissen, voluminösen und zählösen Masse ab. — Dem Kali- oder Kaliumalaun in Zusammensetzung und Eigenschaften äusserst ähnlich ist der Ammoniumalaun, $[(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 24\text{H}_2\text{O}]$, welcher gleichfalls in bedeutenden Mengen hergestellt wird. Etwas mehr weichen in ihrem Verhalten, besonders in Bezug auf Löslichkeit, der sehr leichtlösliche Natriumalaun, und die schwer löslichen Alaune des Rubidiums und Cäsiums von den beiden vorgenannten ab: 100 Theile Wasser lösen bei 17° : 0.619 Thle. Cäsiumalaun, 2.27 Thle. Rubidiumalaun und 13.5 Thle. Kalialaun.

Der Alaun $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{SO}_4)_2\text{AlK} + 12\text{H}_2\text{O}$ schreibt sich rationell:

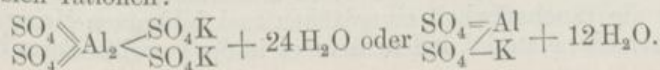
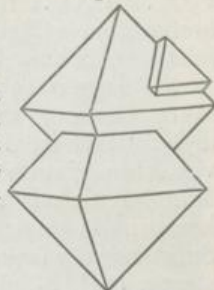


Fig. 117.



Fig. 118.



Von Interesse ist es, dass in den Alaunen nicht nur die Alkalimetalle einander ersetzen können, sondern auch die Thonerde Al_2O_3 durch andere Sesquioxyde M_2O_3 vertretbar ist, z. B. durch Eisenoxyd Fe_2O_3 , Chromoxyd Cr_2O_3 , Manganoxyd Mn_2O_3 : unter der Benennung Eisenalaun, Chromalaun, Manganalaun versteht man dann gewöhnlich die Kalium-doppelsulfate dieser Metalle; ist auch in diesen letzteren Substanzen an Stelle des Kaliums ein anderes Metall getreten, so pflegt man dasselbe mit zu nennen.

Aluminiumphosphat (phosphorsaure Thonerde), $(\text{PO}_4)_3\text{Al}_2$ oder PO_4Al , entsteht aus Thonerdesalzen mit Phosphorsalz als gallertartiger, in Essigsäure unlöslicher, in anderen Säuren und in Kalilauge löslicher, wasserhaltiger Niederschlag. Ein seltenes mineralisches neutrales Phosphat ist der Berlinit $2(\text{PO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{H}_2\text{O}$; etwas mehr Bedeutung haben eine Anzahl natürlich vorkommender basischer Phosphate z. B. der rhombische Wawellit, $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sowie der Kalait, $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, welcher letzterer in seinen durch Kupferoxyd himmelblau gefärbten Varietäten den unter dem Namen „Türkis“ geschätzten Schmuckstein liefert.

Aluminiumsilicate (Thonerdesilicate). Wasserfreie kiesel-saure Thonerde $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bildet den rhombischen Andalusit und den triklinen Disthen, zwei seltenere Mineralien. — Doppelsilicate von Aluminium und anderen Metallen kommen dagegen in allergrösster Mannigfaltigkeit vor und bilden den Hauptbestandtheil der festen Erdkruste; das theoretisch vom Standpunkt des reinen Chemikers über diese Substanzen wissenswerthe wurde schon bei Besprechung der Kieselsäuren (vgl. Silicium) angegeben. Obwohl es in neuerer Zeit an erfolgreichen Bemühungen nicht gefehlt hat, die natürlichen Silicate auf künstlichem Wege darzustellen und dieselben so der langen Reihe der anorganischen Verbindungen in jeder Beziehung gleich zu stellen, überschreitet doch die einlässliche Besprechung derselben die Aufgaben eines rein chemischen Lehrbuches aus ähnlichen Gründen, wie sie bereits zur Abzweigung der organischen Chemie (vgl. Kohlenstoff) genöthigt haben. Für das Speciellere in dieser Richtung muss daher auf die vortrefflichen Lehrbücher der Mineralogie verwiesen werden.

Von grösster Wichtigkeit für das Leben der Erde erscheint das schon mehrfach genannte Verwitterungsproduct eines der häufigsten unter diesen Doppelsilicaten, des Feldspaths, der **Thon**, in seiner reinsten Form basisches Thonerdesilicat, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{H}_4 = 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, auch als **Kaolin**, oder Porzellanerde bezeichnet. Die lufttrockene gewöhnliche, durch Eisenoxydhydrat etc. gelb bis braun gefärbte „Erde“ (Ackererde) besteht nur zum Theil aus Thon und enthält, abgesehen von Gerölle, Steinen und Kies, namentlich in Säuren unlöslichen Sand (sehr kleine Quarz- und Feldspathkörnchen, Glimmerblättchen etc.), Humus-substanzen, kohlensauen Kalk und einige andere Salze, wie solche des Kalis, der Magnesia, der Phosphorsäure, sowie Feuchtigkeit. Den reinen Kaolin findet man nur an besonderen Lagerstätten.

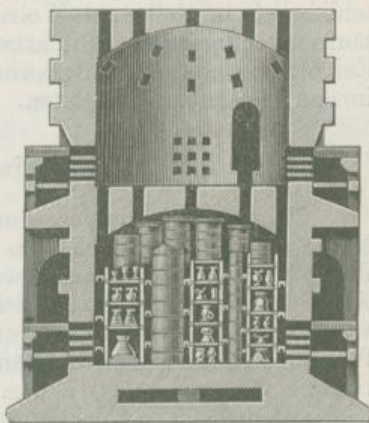
Setzt man dem Thon Wasser zu und knetet ihn damit durch, so nimmt er die Beschaffenheit einer zähen und bildsamen Masse an; verarbeitet man dies Material, indem man es in die gewollte Form bringt, an

der Luft trocknet und hierauf in besonderen Oefen „brennt“, dann verliert der Thon seine Bildsamkeit vollständig und wird fest (Chamotte). Dabei schwindet er ganz bedeutend und bekommt eine poröse Structur und erdigen Bruch. Reiner Thon (Kaolin) ist bei den höchsten Temperaturen unschmelzbar; andere Thone sind um so feuerbeständiger, je mehr ihre Zusammensetzung sich der des Kaolins (s. o.) nähert. Hierauf beruht die Verwendung des Thons zur Herstellung von Thonwaaren: Ziegeln, feuerfesten Steinen, Röhren und Tiegeln, unglasirtem Steingut oder Terracotta, glasirtem Steingut oder Fayence oder Majolika, sowie Steinzeug oder Porzellan. Die Ziegel, Mauerziegel oder Backsteine bestehen aus eisen- und kalkhaltigem Thon oder Lehm, der bis zum beginnenden Sintern gebrannt wird. Der Thon ist der verbreitetste „feuerfeste“ Stoff, d. h. nicht nur gegen sehr hohe Temperaturen widerstandsfähig, sondern auch gegen rasche Temperaturwechsel und gegen chemische Agentien; zur Herstellung feuerfester Objecte fügt man indessen fast immer dem Thon, um sein allzu starkes Schwinden beim Brennen auszugleichen, Zusätze bei von bereits gebranntem Thon, von Graphit („Graphittiegel“) oder Quarz („hessische Tiegel“). Als Fayence, Steingut, Majolika, Töpfergeschirr bezeichnet man alle Thonwaaren, deren innere Masse aus gebranntem Thon (bisweilen mit Quarz) besteht, Porosität und erdigen Bruch besitzt, deren Oberfläche aber mit Hilfe eines Ueberzugs von leichter schmelzbaren Silicaten glasirt worden ist. Beim Porzellan und Steinzeug sind die Poren der Thonmasse durch geschmolzene Silicate ganz ausgefüllt, zu welchem Zwecke man der Masse vor dem Brennen Feldspath und Quarz (seltener Kalk) zugibt; je geringer die Zusätze sind, um so schwerer ist das Porzellan zu brennen, um so widerstandsfähiger wird es jedoch, besonders gegen wechselnde Temperaturen.

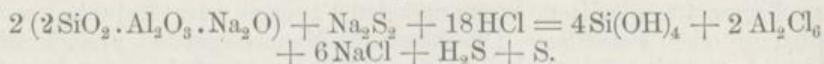
Einen Porzellanofen mit 2 Etagen zeigt Fig. 119. Damit das Porzellan nicht durch den Flugstaub der aus den seitlichen Feuerungen einströmenden Heizgase verunreinigt wird, bringt man es in Kapseln aus feuerfestem Thon in den Ofen (die Figur zeigt solche Kapseln, und einige von diesen im Durchschnitt, so dass man das eingesetzte Porzellan sieht). Die grösste Hitze herrscht in der untersten Etage, die darüber befindlichen sind weniger heiss (auf der Figur ist die noch vorhandene zweite Etage leer) und werden zum ersten Brennen oder zum Vorwärmen benutzt.

Ein schwefelnatriumhaltiges Natrium-Thonerde-Silicat von sehr schöner blauer Farbe, ist der Lasurstein (lapis lazuli), aus dem man schon seit langer Zeit durch Zerreiben und Schlämmen eine besonders früher sehr geschätzte Farbe, das Ultramarinblau (Outremer, von

Fig. 119.



der überseeischen Herkunft des Minerals) herstellte. Seit 1828 gewinnt man diesen Farbstoff, dessen künstliche Bildung zuerst zufällig in älteren Sodaöfen beobachtet wurde, durch längeres Erhitzen von Thon mit Glaubersalz und Kohle, oder mit Soda, Schwefel und Kohle. Zusammensetzung des Ultramarinblaus ist $2(2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}) + \text{Na}_2\text{S}_2$. Diese Farbe erweist sich zwar als sehr beständig gegen Licht, Luft, Seife, wird aber durch Säuren leicht zersetzt; beim Uebergiessen mit Salzsäure scheidet sich Schwefel aus und H_2S entweicht:



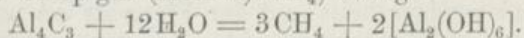
Bei der künstlichen Darstellung bildet sich zunächst „Ultramarin-grün“, und dieses geht dann weiter in „Blau“ über; aus dem letzteren lässt sich durch fortgesetzte „Oxydation“, unter Einwirkung von Luft und Säuredämpfen, ein „Ultramarinviolett“ und „-roth“ gewinnen, die schliesslich in Gelb und Weiss umschlagen. Durch die Concurrenz der säurebeständigeren Anilinfarbstoffe ist das Ultramarin, welches seiner Zeit die Smalte und das Berlinerblau ersetzt hatte, wieder etwas mehr in den Hintergrund getreten.

Aluminiumsulfid, Al_2S_3 .

Wird aus geschmolzenem Aluminium und Schwefel als hellgelbe Masse erhalten, die nach dem Poliren Metallglanz zeigt. Wasser zerlegt dieses Sulfid, als Thonerdeverbindung einer schwachen Säure, in Aluminiumoxydhydrat und Schwefelwasserstoff, weshalb ein Sulfid aus wässrigen Thonerdelösungen auch durch Schwefelammonium nicht ausfällt, sich unter diesen Umständen vielmehr stets das Thonerdehydrat bildet. Doppelsulfide des Aluminiums für die Elektrolyse (S. 292) sind auf mehrfache Weise, namentlich aus Thonerdesulfat herstellbar; z. B. durch Erhitzen derselben mit einem Alkalisulfid: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{M}_2\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{S} + 3\text{M}_2\text{SO}_4$; ist Schwefel zugegen, dann wird das Sulfat wieder zu Sulfid reducirt.

Aluminiumcarbid, Al_4C_3 .

Erhitzt man Aluminium und Kohlenstoff im elektrischen Ofen in einer Wasserstoffatmosphäre, dann erhält man schöne, gelbe, durchsichtige Krystalle eines Kohlenstoffaluminiums Al_4C_3 (Moissan 1894). Spec. Gew. 2.36. Gegen viele Agentien ist diese Substanz recht beständig. Von Wasser wird sie dagegen langsam schon in der Kälte unter Entwicklung von Sumpfgas (Methan) CH_4 , zerlegt:



Von vielen anderen Metallen, die aus ihren Lösungen von H_2S als Sulfide niedergeschlagen werden, lässt sich das gelöst bleibende Aluminium nach Vorstehendem leicht trennen; durch Ammoniak oder Schwefelammonium scheidet man es andererseits als unlösliches Thonerdehydrat von den Alkali- und Erdalkalimetallen. Von den meisten durch

Ammoniak oder Schwefelammonium fällbaren Metallen zeichnet sich die Thonerde oder ihr Hydrat durch die Löslichkeit in Alkalilösungen aus; Chromoxydhydrat löst sich darin nur in der Kälte, Zinkoxydhydrat lässt sich aus der alkalischen Lösung vermittelst Schwefelwasserstoff als Zinksulfid wieder ausfällen, Thonerde und Beryllerde endlich trennt man durch Ausziehen der letzteren mit Ammoniumcarbonat. Zur Gewichtsbestimmung dient das beim Glühen des Thonerdehydrats zurückbleibende Aluminiumoxyd.

22. Gallium.

Ga = 70.1.

Das Gallium, dessen Funkenspectrum aus zwei schönen violetten Linien besteht (vgl. die Spectraltafel), wurde 1875 von Lecoq de Boisbaudran mit Hilfe der Spectralanalyse in der Zinkblende von Pierrefitte (Pyrenäen) entdeckt und ist seitdem auch in anderen Blenden sowie in Eisenerzen (Thoneisenstein) gefunden worden, obwohl es darin stets nur in äusserst geringen Mengen vorkommt. 4000 kg einer schwarzen Blende von Bensberg am Rhein lieferten nur etwa 50 g des merkwürdigen und seltenen Metalls. Nichtsdestoweniger machte die Auffindung dieses neuen Elementes berechtigtes Aufsehen, weil es das erste war (später wurden noch das „Scandium“ und das „Germanium“ zugefügt), dessen Existenz Mendelejeff bereits 1869 bei der Discussion des periodischen Systems der Elemente vorausgesagt hatte; als hypothetisches Element war es damals „Ekaaluminium“ genannt worden. In der That ergab sich beim Studium des Galliums, dass dasselbe in Bezug auf Volum- und Atomgewicht vollständig in die zwischen dem Aluminium und Indium im periodischen System vorhandene Lücke hineinpasste.

Das Gallium wird nach einem naturgemäss ziemlich umständlichen Verfahren zunächst in basisch-schwefelsaures Salz übergeführt und aus der concentrirten alkalischen Lösung dieses Salzes durch Elektrolyse abgeschieden: am negativen Platinpole sammelt sich das leicht schmelzbare Metall oberhalb 30° tropfenförmig, in der Kälte krystallinisch an. Gallium ist bläulich weiss und bildet eine aus der Schmelze zu stumpfen Pyramiden erstarrte, ziemlich zähe Masse, die sich mit dem Messer zerschneiden lässt. Es schmilzt bei 30.15° und verbleibt selbst bei Wintertemperatur oft lange im überschmolzenen Zustand, bis man es mit einer Spur festen Galliums berührt. Bei Rothglut überzieht es sich nur mit einer dünnen Oxydhaut und verflüchtigt sich noch nicht bei starker Glühhitze. Das specifische Gewicht des Galliums ist 5.96 bei 24.5°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur; dasjenige von flüssigem (überschmolzenem) Metall bei 24.7° ist 6.07; dementsprechend schwimmt festes Gallium auf dem flüssigen. Flüssiges Gallium hat die Atomwärme 5.59, festes 5.52.

In Salzsäure löst sich festes Gallium leichter auf, wie flüssiges. Von siedendem Wasser wird es nicht angegriffen, leicht dagegen von Kalilauge und Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung; auch Salpetersäure löst in der Wärme langsam auf.