

Molecularformel BeCl_2 zukommt. Das einzige Oxyd des zweiwerthigen Berylliums ist hiernach BeO , das Hydrat BeO_2H_2 verhält sich wie eine Base und gibt mit den meisten Säuren lösliche Salze.

Berylliumoxyd, Beryllerde, BeO . Man schliesst den Beryll auf, filtrirt die saure Lösung der Basen von der unlöslichen Kieselsäure ab, und trennt die Thonerde von der Beryllerde mit Hilfe (von Alaundarstellung und) von Ammoniumcarbonat, welches die Thonerde fällt und das Beryllium gelöst hält. Die Ammoniumcarbonatlösung der Beryllerde wird angesäuert und durch Ammoniakzusatz Berylliumoxydhydrat BeO_2H_2 als weisser, gelatinöser Niederschlag ausgefällt. Das Oxydhydrat löst sich wie in Ammoniumcarbonat, auch in Kalilauge, wird aber aus dieser Lösung beim Kochen wieder ausgefällt. Nach dem Waschen, Trocknen und Glühen des Oxydhydrats erhält man das Berylliumoxyd BeO als weisses, amorphes, unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 3.0, welches sich im Porzellanofen in äusserst kleine dem Korund gleichende, harte Prismen umwandelt. In Säuren ist das Oxyd um so schwieriger löslich, je stärker es geglüht wurde.

Berylliumchlorid, BeCl_2 . Aus Berylliumoxyd und Kohle mit Chlor bei Glühhitze. Vollkommen rein wird es durch Erhitzen von Beryllium in Chlorwasserstoff erhalten. Zerfliesst an feuchter Luft und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung auf; die aus Oxydhydrat und Salzsäure erhaltene Lösung hinterlässt, über Schwefelsäure eingedunstet, farblose Krystalle $\text{BeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Es bildet Doppelsalze mit PtCl_4 , SnCl_4 und HgCl_2 . Die Dampfdichte der wasserfreien Substanz ist zwischen $686-800^\circ = 2.853 - 2.793$; für BeCl_2 berechnet sie sich 2.770.

Berylliumsulfat, $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, bildet quadratische Krystalle, die im gleichen Gewichte Wasser löslich sind; aus saurer Lösung erhält man monocline Krystalle $\text{BeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Mit Kaliumsulfat entsteht ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Doppelsalz $\text{BeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, das in seinen Eigenschaften sich von den Alaunen durchaus unterscheidet; ein ähnliches Doppelsalz existirt mit Ammoniumsulfat.

Berylliumcarbonat, $\text{BeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Wasserlösliche Krystalle, die sehr leicht CO_2 abspalten. Aus Berylliumsalzen wird durch Ammoniumcarbonat ein basisch kohlen-saures Salz gefällt, löslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, aber sich beim Kochen wieder abscheidend. Durch Alkohol wird aus der Lösung in überschüssigem Ammoniumcarbonat ein krystallinisches Doppelsalz $3\text{BeCO}_3, \text{BeO}_2\text{H}_2, 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ausgefällt.

Berylliumcarbid, Be_2C , aus Beryllerde und Kohle im elektrischen Ofen. Mikrokrystallinische, Quarz ritzende Masse. Gibt mit Wasser, rascher mit conc. Natron-lauge Methan CH_4 .

Von den übrigen Metallen lässt sich das Beryllium, wie das Aluminium, durch die Unlöslichkeit seines Oxydhydrats in Ammoniak, sowie dessen Löslichkeit in Alkalien trennen; vom Thonerdehydrat scheidet man es vermittelt Ammoniumcarbonat (s. o.).

26. Magnesium.

$\text{Mg} = 24.36.$

Obwohl man schon seit dem Ende des 17. Jahrhunderts das Vorkommen der Magnesia in Mineralquellen, dem Seewasser, sowie den Mutterlaugen des Kochsalzes und des Salpeters, besonders in Form von Magnesiumchlorid MgCl_2 und Bittersalz $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, ferner die durch Verarbeitung gewonnene Magnesia alba kannte, verwechselte man die Magnesia oder Bittererde doch mit dem Kalk. Die Verschiedenheit der beiden zeigte erst Black 1755. Unterscheidende Merkmale waren für ihn die Löslichkeitsunterschiede der schwefelsauren Salze,

sowie der gebrannten Magnesia und des gebrannten Kalks in Wasser. Man lernte dann bald, besonders durch Bergman 1775, das chemische Verhalten der Magnesia genauer kennen. Reines Metall wurde jedoch erst 1830 von Liebig und Bussy dargestellt und von Bunsen 1852 durch Elektrolyse gewonnen.

Auf der Erde ist das Magnesium, stets in gebundener Form, sehr verbreitet und erscheint in der Regel gemeinsam mit den ähnlichen Calciumverbindungen, obwohl es in geringerer Menge wie letztere vorkommt. Magnesiumhaltige Mineralien sind besonders der rhomboëdrische Magnesit, MgCO_3 ; der rhomboëdrische Dolomit $(\text{Mg, Ca})\text{CO}_3$, eine Verbindung oder isomorphe Mischung von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat; der rhombische Carnallit, $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$; der Kieserit $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; der reguläroctaëdrische Spinell $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ (Härte 8); sehr zahlreich zeigen sich die Silicate, wie Asbest oder Tremolith, $(\text{Mg, Ca})\text{SiO}_3$; Talk, Meerschäum, Serpentin, Speckstein sind wasserhaltige Magnesiumsilicate; kiesel-saure Magnesia bildet auch einen Hauptbestandtheil von Hornblende, Augit, Olivin, Turmalin und findet sich in kleinen Mengen in sehr vielen Silicaten. Aus diesen gelangt das Metall in die natürlichen Gewässer (s. o.), sowie in die Ackererde, und ist daher neben Calcium auch stets in der Asche der Pflanzen, der thierischen Säfte und Knochen vorhanden.

Man gewinnt das Magnesium nach der Methode von Bunsen durch Elektrolyse des Chlorids. In neuerer Zeit verwendet man dazu den Carnallit, welcher in einem Gussstahliegel, der zugleich die Function der negativen Elektrode versieht, geschmolzen wird; als positiven Pol lässt man Kohle eintauchen. Das durch Zersetzung des Chlorids MgCl_2 entbundene Chlor wird abgeleitet und die Oxydation des abgeschiedenen Magnesiums durch Ueberleiten von Wasserstoff oder kohlendioxidfremem Generatorgas verhindert. Nach dem älteren jetzt zurücktretenden Verfahren wurde der Carnallit durch Natrium zerlegt, in der Art, wie das auch für die Aluminiumdarstellung geschah.

Das Magnesium ist ein silberweisses Metall; an trockener Luft nicht veränderlich, an feuchter sich mit einer dünnen Oxydschicht überziehend. Man kann es hämmern, feilen, poliren, zu Draht ausziehen und zu Blech walzen, obwohl es nur geringe Zähigkeit hat. Seine Härte ist etwa die des Kalkspaths. Sein spec. Gew. ist 1.75. Es schmilzt bei 700 bis 800° und ist etwas weniger flüchtig als Zink; im Vacuum sublimirt es in glänzendweissen, hexagonalen Prismen. Im Wasserstoffstrome lässt sich das Magnesium destilliren.

Bringt man das Magnesiumband des Handels in eine Flamme, so verbrennt es zu Magnesia MgO mit sehr hellem und weissem Licht, welches an chemischen Strahlen sehr reich ist und daher häufig zum Photographiren in geschlossenen dunkeln Räumen benutzt wird, wie auch zu Signal- und Feuerwerkszwecken. Eine Magnesiumlampe mit Uhrwerk und Drahtrolle zeigt Fig. 120. Die technische Verwendung des Magnesiums ist jedoch eine nur beschränkte.

Magnesium wird von Wasser selbst bei dessen Siedetemperatur kaum angegriffen; auch von Alkalien wird es nicht gelöst, dagegen leicht von verdünnten Säuren, indem sich Salze bilden.

Sauerstoffverbindungen des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, Magnesia (Bittererde, Talkerde), MgO . Entsteht beim Verbrennen des Magnesiums und wird gewöhnlich durch Glühen des Hydroxyds oder basischen Carbonats (der *magnesia alba*), sowie aus Salzen mit flüchtiger Säure erhalten. Das Magnesiumoxyd bildet so (als *magnesia usta*) ein lockeres weisses, unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 3.2; das letztere wird durch Erhitzen des Oxyds auf Weissglut bis 3.65 gesteigert. Im elektrischen Ofen schmilzt Magnesia noch schwieriger als Kalk und bildet nach dem Wiedererstarren sehr schöne Krystalle. Magnesia bläut zwar angefeuchtetes Lakmuspapier, ist aber in Wasser nahezu unlöslich; in Berührung mit demselben geht sie langsam in's Oxydhydrat über und absorbiert Feuchtigkeit und Kohlendioxyd auch aus der Luft. Magnesia dient zur Verfertigung basischer feuerfester Ziegel, Stifte (die in der Knallgasflamme starkes Licht ausgeben), Tiegel etc. Locker gebrannte Magnesia wird medicinisch zur Bindung der Mangansäure verwendet.

Magnesiumoxydhydrat, $Mg(OH)_2$, wird durch Alkalien aus gelösten Magnesiumsalzen als weisser, amorpher Niederschlag erhalten, der sich in Wasser fast nicht löst. Von Ammoniaksalzen wird das Hydrat aufgenommen, indem lösliche Doppelsalze entstehen. Beim Erhitzen verliert $Mg(OH)_2$ das Wasser erst in höherer Temperatur.

Fig. 120.



2
1. selbige
Magnesia

Halogenverbindungen des Magnesiums.

Magnesiumfluorid, MgF_2 , kommt in Savoyen in farblosen, quadratischen, unlöslichen Krystallen (Sellaït) vor, die sich aus der amorphen Form auch durch Umschmelzen mit $NaCl$ erhalten lassen.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, findet sich im Meerwasser, in Soolquellen, in Salzlagern mit anderen Salzen zu Doppelverbindungen vereinigt. Aus seiner stark concentrirten wässrigen Lösung erhält man zerfliessliche, monocline Krystalle $MgCl_2 + 6H_2O$. Versucht man dieses Salz bei höherer Temperatur zu trocknen, dann zersetzt es sich theilweise: $MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO$. Fügt man der Lösung jedoch Chlorammonium zu, so bildet sich das rhombische Doppelsalz $MgCl_2 \cdot NH_4Cl + 6H_2O$, welches beim Erhitzen und Glühen reines $MgCl_2$ gibt. Diese blättrig krystallinische, sehr hygroskopische Masse schmilzt bei 708° und verflüchtigt sich in einer Wasserstoffatmosphäre unverändert bei noch höherer Temperatur.

Das dem Ammoniumdoppelsalz entsprechende zerfliessliche rhombische Kaliumdoppelsalz findet sich in Salzlagern (Stassfurt) als Carnallit, $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$, dem Material für die Industrie der Kalisalze.

Magnesiumbromid, $MgBr_2$, und Magnesiumjodid, MgJ_2 , sind im Meerwasser und zahlreichen Salzsoolen enthalten.

Verbindungen des Magnesiums mit Oxysäuren.

Magnesiumsulfat (Bittersalz, schwefelsaure Magnesia), $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Findet sich im Meerwasser und in den meisten Salzquellen; als Kieserit $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ auf Salzlagern. Das Magnesiumsulfat MgSO_4 krystallisirt aus der gesättigten Lösung unter 0° immer mit $12\text{H}_2\text{O}$ (Krystallwasser), bei gewöhnlicher Temperatur bildet es rhombische Prismen von Bittersalz mit $7\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 121), in der Wärme monocline Krystalle mit $6\text{H}_2\text{O}$; bei 150° gibt es das Krystallwasser ab bis auf $1\text{H}_2\text{O}$, welches erst oberhalb 200° entweicht; das wasserfreie Salz schmilzt bei starker Glühhitze nicht unzersetzt.

Aus Dolomit stellt man das Bittersalz dar, indem man denselben zur Verjagung der Kohlensäure brennt, den Kalk mit wenig Salzsäure auszieht, die zurückbleibende

Magnesia in Schwefelsäure löst und diese Lösung krystallisiren lässt. — Aus dem Kieserit, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, wäscht man zunächst die Verunreinigungen weg und löst dann in heissem Wasser, worauf beim Erkalten das Bittersalz auskrystallisirt. Dieses Salz löst sich bei 0° im vierfachen Gewichte Wasser; es dient als Purgirmittel; man benutzt es auch zur

Fig. 121.

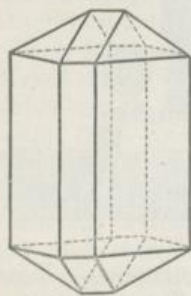
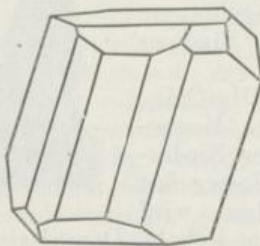


Fig. 122.



Appretur baumwollener Stoffe, zur Darstellung von Magnesiumpräparaten etc.

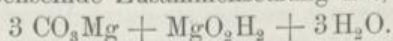
Mit den Alkalisulfaten vereinigt sich Magnesiumsulfat zu Doppelsalzen von der Formel $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ etc.; dieselben bilden monocline Prismen (Fig. 122). Mit weiteren Salzen treten diese Doppelsalze zu noch complicirteren Verbindungen (Kainit, Polyhalit) zusammen.

Phosphate des Magnesiums. Das normale Magnesiumorthophosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}_3 (+ 7\text{H}_2\text{O})$ findet sich neben dem Calciumphosphat in Knochen etc.; durch Fällung von Bittersalzlösung mit normalem Natriumphosphat erhält man es als weissen, erst in 5000 Theilen Wasser löslichen Niederschlag. Einfach saures Magnesiumphosphat $\text{PO}_4\text{MgH} + 7\text{H}_2\text{O}$ ist ein in Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, der auf Zusatz von gewöhnlichem, einfach phosphorsaurem Natron zu Magnesiälösungen sich abscheidet, bei grösserer Concentration zunächst amorph; an der Luft verwittert das Salz. Zweifach saures Magnesiumphosphat ist nicht bekannt. — Ammoniummagnesiumphosphat, $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$, wird, mitunter anfänglich amorph, dann in kleinen rhombischen Krystallen ausgefällt, wenn man zu einer mit Ammoniak und Ammoniumsalsen vermischten Magnesiälösung gewöhnliches phosphorsaures Natron zufügt. Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser, besonders in ammoniakhaltigem, eignet sich dieser Niederschlag

vortrefflich zum qualitativen Nachweis wie zur quantitativen Bestimmung der Magnesia (und der Phosphorsäure, resp. des Phosphors, nachdem man ihn oxydirt hat). Beim Glühen verwandelt sich das Ammoniumdoppelsalz in pyrophosphorsaure Magnesia $P_2O_5 \cdot Mg_2$. Zuweilen scheidet sich das Ammoniummagnesiumphosphat in Form unlöslicher Concretionen aus thierischen Flüssigkeiten (aus Harn; Guano). In verdünnten Säuren sind die Magnesiumphosphate leicht löslich.

Ammoniummagnesiumarseniat, $AsO_4 Mg(NH_4) + 6H_2O$, wird wie das entsprechende phosphorsaure Salz dargestellt und gleicht diesem in jeder Beziehung.

Magnesiumcarbonate. Das normale Carbonat, $MgCO_3$, findet sich als Magnesit (Talkspath, Bitterspath) in rhomboëdrischen Krystallen, isomorph mit Kalkspath, oder in kryptokrystallinischen Massen als dichter, gewöhnlicher Magnesit, der in Gneiss, Grauwacke, Serpentin eingelagert ist. Letzterer verliert sein CO_2 zwischen 200 und 300° zum grössten Theil. — Aus Magnesiumlösungen wird durch kohlen saure Alkalien, unter Entbindung von etwas CO_2 , ein wasserhaltiger Niederschlag von basischem Magnesiumcarbonat ausgefällt, der eine je nach Umständen sehr wechselnde Zusammensetzung hat, z. B.:



Letztere Formel kommt annähernd der Magnesia alba des Handels zu, einem blendend weissen, lockeren Pulver oder leicht zerreiblichen Stücken. Wenn man zu unter Wasser befindlichen Magnesiicarbonaten oder auch Magnesia Kohlendioxyd zuleitet, dann tritt vollständige Lösung ein, aus welcher sich beim Stehen an der Luft wasserhaltiges Magnesiumcarbonat, $CO_3 Mg + 3 H_2O$, in feinen Nadeln ausscheidet; bei tieferer Temperatur krystallisiren Tafeln von $CO_3 Mg + 5 H_2O$; beim Kochen mit Wasser verliert dieses neutrale Salz Kohlendioxyd, indem es in basisches Salz übergeht.

Der Dolomit ist in reinem Zustande ein durchscheinendes, rhomboëdrisches Mineral, welches man als eine Doppelverbindung von Magnesiumcarbonat mit Calciumcarbonat, $CO_3 Mg + CO_3 Ca$, auffassen kann; in körnigkrystallinischem oder derbem Zustande liefert er das Material zu bedeutenden Gebirgsstücken. Häufig ist demselben noch mehr Calciumcarbonat beigemengt. Um die Magnesia alba aus dem Dolomit zu gewinnen, glüht man ihn, bis die Magnesia ihr CO_2 abgegeben hat, behandelt ihn darauf unter Wasser und einem Druck von 5 bis 6 Atmosphären mit Kohlendioxyd und leitet in die so gewonnene Lösung von Magnesiumbicarbonat Wasserdampf bis zu deren Sieden ein, worauf die Magnesia alba in sehr lockerer Form ausfällt. Auch in Magnesiumsulfat (Bittersalz) lässt sich der Dolomit überführen, wie das bereits oben angegeben worden ist.

Schwefelmagnesium.

Magnesiumsulfid, MgS , entsteht, wenn man Magnesiumfeile bei schwacher Glühhitze in Schwefeldampf einträgt, oder beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühende Magnesia. Schwer schmelzbare, stahlgraue, oberflächlich braune Masse. Unbeständig, zerfällt

das Sulfid mit Wasser zu Magnesia und Schwefelwasserstoff. Gibt mit Alkalisulfiden zur Elektrolyse geeignete Doppelsulfide.

Stickstoffmagnesium.

Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 , erhält man als grünlichgelbes Pulver, durch directe Vereinigung der Elemente, wenn man Stickstoff bei Rothglut über Magnesiumfeile leitet. Es zerfällt mit Wasser und schon an feuchter Luft zu Ammoniak und Magnesiumoxydhydrat. Auch mit Phosphor vereinigt sich Magnesium zu Magnesiumphosphid, Mg_3P_2 , einer grauen, faserig krystallinischen Masse.

27. Zink.

$Zn = 65.41.$

Die Alten kannten das Zink noch nicht, wohl aber dessen Legirung mit Kupfer, das Messing, welches sie durch Verschmelzen zinkhaltiger Kupfererze bereiteten. Im Grossen wurde das Zink zuerst um die Mitte des 18. Jahrhunderts bei Bristol in England gewonnen und auf dem Continent errichtete man das erste Zinkwerk 1807 in Lüttich. Besonders wichtige Zinkerze sind die regulär krystallisirende, aber häufig derb auftretende Zinkblende, ZnS , der rhomboedrische Zinkspat oder edle Galmei $ZnO.CO_2$, und das oft mit diesem zusammen vorkommende rhombische Kieselzinkerz oder Kieselgalmei, $SiO_4Zn_2 + H_2O$, sowie der wasserfreie rhomboedrische Willemitt, SiO_4Zn_2 . Jährlich werden mehr als 350'000 Tonnen Zink producirt, wovon etwa 40 Proc. auf Rheinland und Belgien, 25 Proc. auf Schlesien, 20 Proc. auf die Vereinigten Staaten kommen; nach dem Eisen und Blei ist das Zink das wohlfeilste Metall.

Zur Gewinnung des Metalls führt man die Erze durch Rösten in Zinkoxyd über, und destillirt dieses mit zerkleinerter Kohle in verschiedenartigen Vorrichtungen, namentlich aus feuerfesten röhrenförmigen Retorten, die reihenweise in den Oefen neben- und untereinander liegen oder aus grossen Muffeln. Bei hoher Temperatur verflüchtigt sich das Metall und sammelt sich in eisernen Vorlagen an; dieses Rohzink wird von den noch beigemengten Verunreinigungen befreit, indem man es umschmilzt. Während des Beginns der Destillation sammelt sich in den noch kalten Vorlagen sehr fein zertheiltes pulverförmiges Zink, dem etwas Zinkoxyd beigemischt ist, an, der sogenannte Zinkstaub. Das reinste Zink erhält man durch wiederholte elektrolytische Raffination des Metalls in basischen Zinksulfatlösungen, Umschmelzen und Sublimation des schwammigen Products im Vacuum. Ein neuerer Vorschlag zur Zinkgewinnung geht dahin, durch Erzröstung gewonnenes Zinkoxyd mittels Aluminiumsulfat (als wasserlösliches Gemenge von Zinksulfat, mit basischem Aluminiumsulfat) oder Alaun in Lösung zu bringen und durch den elektrischen Strom abzuscheiden.

Chemisch reines, gegossenes Zink vom spec. Gew. 6.91, daran kenntlich, dass es von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen wird, hat eine grauweisse bis bläuliche Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich hart und so spröde, dass man es zerstoßen kann. Bei 100