

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 Willemit, 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

bis 150° ist das Zink dehnbar, und lässt sich zu Draht ausziehen, hämmern und walzen, wodurch das specif. Gew. auf 7.2 steigt und auch die Festigkeit sehr zunimmt. Oberhalb 200° wird es wiederum spröde und pulverisirbar, schmilzt bei 412° und siedet gegen 950° . Der Zinkdampf hat das specif. Gew. 2.35 und besteht somit aus isolirten Atomen, gerade so wie der Dampf des Cadmiums und Quecksilbers (s. u.).

An der Luft ist das Zink ziemlich beständig, und bedeckt sich nur langsam mit einer dünnen Oxyd- und Carbonatschicht. Beim Erhitzen dagegen verbrennt das Metall mit blendender, blauweisser Flamme zu Zinkoxyd. In verdünnten Säuren löst es sich besonders dann leicht unter Wasserstoffentwicklung auf, wenn es nicht ganz rein ist oder wenn man durch Zusatz von Platinchlorid auf seiner Oberfläche eine Schicht von Platin niederschlägt (vgl. S. 21); kalte verdünnte Salpetersäure löst das Zink ohne Gasentwicklung, indem der Wasserstoff die Säure theilweise zu Ammoniak reducirt. Ebenso wird heisse oder zu concentrirte Schwefelsäure durch den Wasserstoff zu einem kleinen Theil zu Schwefelwasserstoff reducirt. Auch die Alkalien lösen das Zink unter Wasserstoffentwicklung; auf Wasser wirkt der Zinkstaub ziemlich leicht ein, nicht aber das compacte Zink.

Man benutzt das Zink zum Giessen mancher Kunstobjecte und Decorationen; zum Verzinken (Galvanisiren) von Eisen, um dasselbe dadurch gegen das Rosten zu schützen; von den Zinkverbindungen finden Verwendung besonders das Zinkoxyd, Chlorzink und der Zinkvitriol. Ausserdem dient das Zink zur Herstellung der wichtigen, als Messing bekannten Kupferlegirung (vgl. Kupfer). In der chemischen Praxis finden sowohl das granulirte Metall, wie auch der Zinkstaub (s. o.) häufig Verwendung als energische Oxydationsmittel.

Sauerstoffverbindungen des Zinks.

Zinkoxyd, ZnO . Das natürlich vorkommende hexagonale Rothzinkerz, ZnO , ist durch Manganoxyside roth gefärbt. Bei starkem Erhitzen an der Luft verbrennt das Zink zu flockigem, weissem Oxyd (*lana philosophica, flores Zinci*). Im Grossen wird das Oxyd durch Glühen des basischen Carbonats dargestellt oder durch Destilliren des Zinks in grossen Kammern, durch die ein Luftzug streicht, welcher die eintretenden Zinkdämpfe verbrennt und kommt als Zinkweiss in den Handel. Das aus Carbonat oder Zink erhaltene Oxyd ist ein amorphes, weisses Pulver (vom specif. Gew. 5.6), welches sich in der Hitze gelb färbt, aber nicht schmilzt. Beim starken Glühen in einem Sauerstoffstrome wandelt es sich in hexagonale Prismen um. Aus den löslichen Zinksalzen wird durch Alkalien Zinkoxydhydrat, ZnO_2H_2 , in weissen amorphen Flocken gefällt, die sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung von Zinkoxydnatron, $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$, lösen; salzartige Verbindungen der letzteren Art entstehen auch beim Auflösen von metallischem Zink in wässrigen Alkalien unter Wasserstoffentwicklung. Das Oxydhydrat scheidet sich in durchsichtigen rhombischen Säulen aus, wenn man in seine ammoniakalische Lösung einen mit Kupferdraht umwickelten Zinkstreifen legt.

Halogenverbindungen des Zinks.

Zinkechlorid, Chlorzink, ZnCl_2 . Bildet sich beim Erwärmen des Zinks in Chlorgas, beim Destilliren von Zinkoxyd mit Salmiak oder von wasserfreiem Zinksulfat mit Chlورcalcium; wird auch durch Auflösen von Zink in Salzsäure, Eindampfen und Destilliren des Rückstandes dargestellt. Es bildet eine weisse, zerfliessliche und in Alkohol lösliche Masse, die bei 262° schmilzt und sich bei 730° in einen Dampf von der Moleculargrösse ZnCl_2 (bei 900°) verwandelt. Versetzt man die stark eingedampfte noch warme, infolge Entweichens von Salzsäure etwas Oxyd, resp. Oxychlorid enthaltende Lösung mit Salzsäure, so krystallisiren beim Erkalten zerfliessliche Octaeder, $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Durch Abdampfen einer wässrigen Chlorzinklösung entstehen Zinkoxychloride, wie $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$; ebenso erhärtet beim Zusammenbringen von Chlorzinklösung und Zinkoxyd die zunächst gebildete plastische Masse bald wie ein Gypsbrei.

Mit Ammoniak vereinigt sich das Chlorzink zu mehreren Verbindungen, unter welchen sich namentlich diejenige $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_3$ durch luftbeständige, rhombische Krystalle auszeichnet. Mit den Chloriden der Alkalimetalle entstehen gut krystallisirende, aber zerfliessliche Doppelchloride, wie z. B. $\text{ZnCl}_2 + 2\text{KCl}$.

Das Chlorzink besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Wasser und entzieht daher dessen Elemente besonders vielen organischen Substanzen, weshalb man Chlorzink als Aetz- und Desinfectionsmittel und bei der Darstellung von Präparaten als condensirendes Reagenz benutzt.

Dem Zinkechlorid ähnlich verhalten sich das Bromid Sdp. 650° und das an der feuchten Luft sehr zersetzliche Jodid; das Fluorid, ZnF_2 , bildet schwerlösliche, rhombische Kryställchen.

Salze des Zinks mit Oxysäuren.

Zinksulfat, Zinkvitriol, ZnSO_4 . Wird leicht beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten und im Grossen durch schwaches Rösten von Zinkblende und Auslaugen mit Wasser dargestellt. Aus der stark eingeeengten Lösung setzen sich beim Erkalten farblose rhombische Säulen $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ab, die mit Bittersalz isomorph sind und sich in Wasser sehr leicht lösen. Bei höherer Temperatur krystallisiren wasserärmere Hydrate aus.

Mit den Alkalisulfaten bildet der Zinkvitriol, wie das Bittersalz, monocline Doppelsalze, z. B. $\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Zinkcarbonat, ZnCO_3 , kommt als rhomboëdrischer Zinkspath oder edler Galmei mitunter rein vor und wird aus Zinksalzlösungen durch Kaliumbicarbonat als weisses wasserhaltiges Salz ausgefällt. Neutrales Alkalicarbonat schlägt aus den Zinklösungen je nach den Bedingungen wechselnd zusammengesetzte basische Carbonate nieder, die in Wasser und einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, dagegen in einem Ueberschuss von Ammoniumcarbonat löslich sind. Zur quantitativen Bestimmung fällt man eine siedende Zinklösung mit Na-

triumcarbonat, wäscht, trocknet, glüht und wägt als Zinkoxyd. Die zugleich mit Zinkspath sich findende Zinkblüthe $\text{ZnCO}_3 + 2 \text{ZnO}_2\text{H}_2$ ist ein basisches Carbonat.

Schwefelzink.

Zinksulfid, Schwefelzink, ZnS , ist in Form der regulären Zinkblende das wichtigste Zinkerz; weit seltener krystallisirt das Schwefelzink hexagonal als Wurtzit. In der letzteren Form sublimirt es bei sehr starkem Erhitzen in einem Strome von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff. Als weissen in Wasser und Alkalien unlöslichen Niederschlag, der zum qualitativen Nachweise des Zinks dient, erhält man das Schwefelzink beim Zufügen von Schwefelalkalien zu Zinksalzlösungen; diese Fällung löst sich leicht in verdünnten Säuren, dagegen nicht in Essigsäure auf. — Mit Selen und Tellur gibt das Zink gleichfalls regulär krystallisirende Verbindungen.

28. Cadmium.

$\text{Cd} = 112.0$.

Dieses Metall wurde 1817 von Stromeyer in Göttingen bei der näheren Untersuchung eines zwar eisenfreien, aber gelbgefärbten Zinkoxyds entdeckt und benannt; fast gleichzeitig wurde es auch von mehreren anderen Chemikern beobachtet. Die meisten Zinkerze sind cadmiumhaltig; bei der Gewinnung des Zinks sammelt sich das flüchtigere Cadmium in den ersten Theilen des Destillats an und kann durch wiederholte Destillation nahezu rein gewonnen werden. Ganz rein erhält man es durch Ausfällen aus der sauren Lösung vermittelst Zinkblech, oder indem man das in verdünnten Säuren unlöslich gelbe Schwefelcadmium, CdS , durch H_2S ausfällt, wiederum löst und in's Carbonat überführt, das man nach dem Trocknen durch Glühen mit Kohle reducirt.

Das **Cadmium** ist in compacten Massen ein fast silberweisses, ziemlich hartes und zähes Metall von regulärer krystallinischer Structur. Es lässt sich zerschneiden, zu Blech auswalzen und zu Draht ausziehen. Das spec. Gew. ist 8.6. Cadmium schmilzt bei 320° und siedet bei 770° . Das Volumgewicht des gelben Dampfes wurde bei 1040° zu 3.94 gefunden, woraus sich das Moleculargewicht 111.6 berechnet, d. h. der Cadmiumdampf besteht aus isolirten Atomen.

An der Luft überzieht sich das Metall langsam mit einer sehr dünnen Oxydationsschicht, beim Erhitzen verbrennt es mit leuchtender Flamme zu Oxyd, welches als brauner Rauch entweicht. In Salpetersäure löst es sich leicht auf, in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nur allmählich unter Wasserstoffentwicklung. Die Salze des Cadmiums sind farblos. — Von den Legirungen des Cadmiums zeichnen sich mehrere durch ihren tiefen Schmelzpunkt aus. Eine Legirung aus 8 Thln. Bi, 4 Pb, 2 Sn und 2 Cd (Wood'sches Metall) schmilzt bei etwa 70° ; eine