

Das Berylliumsulfat  $\text{BeSO}_4$  kristallisiert mit 7 Molekülen Wasser und ist mit dem Magnesiumsulfat isomorph.

Das Berylliumkarbonat ist in Wasser löslich, wodurch sich das Beryllium charakteristisch von den anderen Metallen der Gruppe III unterscheidet.

Das Ion  $\text{Be}^{++}$  hat einen süßlichen Geschmack. Daher der Name Glycinium, den man diesem Metall auch gegeben hat.

## Magnesium Mg.

Atomgewicht 24,1.

542. Das Magnesium kommt hauptsächlich als Doppelchlorid des Magnesiums und Kaliums als Karnallit  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6 \text{HO}$ , als Karbonat, Magnesit, und als Doppelkarbonat des Magnesium und Calcium, als Dolomit vor; eins der wichtigsten Gesteine der Erdrinde, das in manchen Ländern enorme Gebirgsstöcke bildet. Auch Silikate des Magnesiums kommen in großen Mengen vor. Der Serpentin  $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ , ein saures Orthosilikat, der Meerschäum  $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ , der Talk, der Asbest usw. Manche Quellwasser enthalten auch Magnesiumsulfat.

Metallisches Magnesium wird durch Elektrolyse des Karnallits in einem eisernen Tiegel, der als Kathode dient, hergestellt. Die Anode besteht aus Retortenkohle. Man arbeitet in einer indifferenten Atmosphäre (N oder H), um die Oxydation des Magnesiums zu verhindern. Zur Reinigung des Metalles destilliert man es.

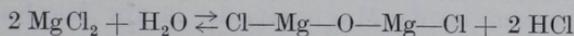
Das Magnesium ist ein silberweißes Metall vom spezifischen Gewicht 1,75, das gegen  $750^\circ$  schmilzt und bei Weißglut flüchtig ist. An trockener Luft verändert es sich nicht, bedeckt sich jedoch bei feuchter mit einer Oxydschicht, die es vor tiefergehender Oxydation schützt. Dieses Metall zeichnet sich durch seine enorme Verwandtschaft zum Sauerstoff aus. Kein Metall kommt ihm in dieser Hinsicht gleich. Die Bildung eines Grammmoleküls  $\text{MgO}$  entwickelt 143400 Kalorien. Das Magnesium brennt in Sauerstoff mit außerordentlichem Glanz, das Licht wird deswegen infolge seines großen Reichtums an chemisch wirksamen Strahlen in der Photographie benutzt. Man hat ausgerechnet, daß 10% der entwickelten Energie in Form von Lichtenergie entwickelt wird. In der Wärme ist das Magnesium ein unübertreffliches Reduktionsmittel. Es reduziert alle Oxyde und dient dazu, die Elemente herzustellen, deren Oxyde sich durch Kohle nicht reduzieren lassen (B, Si, Cr usw.). In Kohlesäureanhydrid brennt es und macht dabei den Kohlenstoff frei. Bei beginnender Rotglut vereinigt sich das Magnesium mit dem Stickstoff zu einem Stickstoffmagnesium  $\text{Mg}_2\text{N}_3$ .

543. Magnesiumoxyd  $\text{MgO}$  wird durch Glühen des Karbonats hergestellt; es ist ein weißes, leichtes, amorphes Pulver, das bei sehr hohen Temperaturen dicht und kristallinisch wird. Die dichte, kristallinische Modifikation ist mit dem Periklas identisch, der natürlichen Form der Magnesia. Die Magnesia ist noch schwerer schmelzbar als der Kalk. An der Luft, auch in feuchter, ist sie unveränderlich und

dient zur Herstellung von Ofensteinen, die sehr hohen Temperaturen Widerstand leisten sollen, (Elektrische und Martinöfen).

Magnesiumhydroxyd  $Mg(OH)_2$ . Das leichte Magnesiumoxyd verwandelt sich unter Wasser in Hydroxyd, das man auch durch die Einwirkung der kaustischen Alkalien auf ein lösliches Magnesiumsalz herstellen kann. Magnesiumhydroxyd ist ein amorpher, sehr wenig in Wasser löslicher Körper (1:50000). Die Lösung besitzt eine deutliche alkalische Reaktion,  $Mg(OH)_2$  ist eine starke Base. Magnesiumhydroxyd ist in den Lösungen der Ammoniumsalze leicht löslich und entsteht daher nicht durch Einwirkung von Basen auf Magnesiumsalze in Gegenwart von Ammoniumsalzen. Die Einwirkung einer Base auf  $MgCl_2$  z. B. liefert wenig lösliches  $Mg(OH)_2$ , das ausfällt. In Lösung bleibt eine geringe Zahl von  $Mg^{++}$  und  $OH^-$ -Ionen. Fügt man ein Ammoniumsalz hinzu, das stark ionisiert ist, so wird das Produkt der Konzentrationen der Ionen  $OH^-$  und  $NH_4^+$  unvereinbar mit dem Ionisationsgleichgewicht der schwachen Base  $NH_4OH$  sein. Also werden die  $OH^-$ -Ionen zum großen Teil verschwinden, das Magnesiumhydroxyd sich infolgedessen auflösen.

Magnesiumchlorid  $MgCl_2$ . Läßt man auf Karnallit überhitztes Wasser einwirken, so zerfällt er in  $KCl$ , das beim Abkühlen auskristallisiert, und  $MgCl_2$ , das sich aus sehr gesättigten Lösungen ausscheidet. So gewinnt man Kristalle  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , die zerfließlich sind und die man nicht entwässern kann. Wasser hydrolysiert tatsächlich das Magnesiumchlorid unter Bildung eines Oxychlorids:



Die Reaktion ist reversibel, man kann Magnesiumchloridhydrat herstellen, indem man Magnesia in Salzsäure auflöst. Um wasserfreies Magnesiumchlorid zu gewinnen, muß man von dem Doppelchlorid des Magnesiums und Ammoniums ausgehen. Die Magnesiumsalze bilden mit den Ammoniumsalzen Doppelsalze der Formel  $MgR_2 \cdot NH_4R$ , die Reagentien gegenüber viel beständiger sind als die reinen Magnesiumsalze, und die man vor allem entwässern kann, ohne daß sie durch Wasser zersetzt werden. Man stellt also  $MgCl_2 \cdot NH_4Cl$  her, das man auskristallisieren läßt; dann trocknet und glüht man,  $NH_4Cl$  sublimiert, und es bleibt wasserfreies Magnesiumchlorid zurück.

Konzentrierte Magnesiumlösungen, mit Magnesia vermischt, geben einen Brei, der rasch durch Bildung von Magnesiumoxychlorid erhärtet. Diese Mischung dient zur Herstellung künstlicher Steine. Magnesiumoxychlorid im Luftstrom erhitzt zerfällt in  $MgO$  und  $Cl_2$  (vgl. 121).

544. Magnesiumsulfat bildet mit Wasser mehrere Verbindungen, deren wichtigste  $MgSO_4 \cdot H_2O$ , der Kieserit, ein wenig lösliches, in Staßfurt in großen Mengen vorkommendes Salz, und  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  das Bittersalz oder englisches Salz sind.

Der Kieserit ist in Wasser wenig löslich, unlöslich in Chlornatriumlösungen, was seine Abscheidung gestattet. Er kristallisiert monoklin; langes Kochen mit Wasser verwandelt ihn in Bittersalz.

Der Epsomit  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Bitter- oder englisches Salz, wird aus einigen Mineralwässern gewonnen (Epsom). Er ist viel löslicher als der Kieserit und kristallisiert rhombisch.

Der Epsomit ist der Typus einer isomorphen Reihe der Sulfate zweiwertiger Metalle, die mit 7 Molekülen Wasser auskristallisieren, und die man Vitriole nennt. Von diesen 7 Wassermolekülen entweichen 6 leicht unter Bildung von Salzen des Kieserittypus, das siebente Molekül wird viel energischer zurückgehalten. Die Metalle, deren Sulfate Vitriole bilden können, sind  $\text{Mg}''$ ,  $\text{Zn}''$ ,  $\text{Cd}''$ ,  $\text{Fe}''$ ,  $\text{Co}''$ ,  $\text{Ni}''$ ,  $\text{Mn}''$ ,  $\text{Cr}''$ ,  $\text{Cu}''$ . Die Vitriole bilden mit den Sulfaten von K, Na,  $\text{NH}_4$ , Doppelsulfate, die mit 6 Molekülen Wasser kristallisieren.

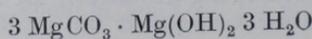
Das Doppelsulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist der Schönit. Man erhält ihn aus dem Kainit  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{MgCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , indem man diesen unter Druck mit einer Lösung von Magnesiumsulfat erhitzt. Es entsteht Chlormagnesium und ein wenig lösliches Salz, der Langbeinit  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ , der mit Wasser in Berührung sich in Schönit und Magnesiumsulfat umsetzt. Der Schönit dient als Ausgangspunkt der Kaliumsulfatdarstellung.

Der Kainit, Formel vgl. bei Schönit, eines der wichtigsten Salze, die den Staßfurter Lagerstätten entstammen, dient als Kalidünger.

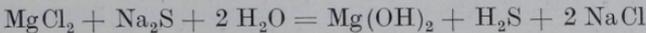
Magnesiumsulfat wird zum Appretieren von Geweben und in der Industrie der Farbstoffe benutzt. Jeder kennt seinen Gebrauch als Abfuhrmittel.

545. Magnesiumkarbonat  $\text{MgCO}_3$ . Das natürliche, neutrale Magnesiumkarbonat ist der Magnesit, der in mit dem Kalkspat isomorphen Rhomboedern kristallisiert. Läßt man Kohlensäure im Überschuß auf in Wasser suspendierte Magnesia einwirken, so erhält man eine Lösung von saurem Karbonat. Diese dissoziiert sich allmählich und geht in neutrales Karbonat über. Unter  $16^\circ$  scheidet sie ein Hydrat  $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ab, das im 600fachen seines Wassergewichtes löslich ist und an der Luft verwittert. Dies Hydrat ist viel löslicher in Magnesiumsulfatlösungen. Über  $16^\circ$  bildet sich ein Hydrat  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Fällt man ein Magnesiumsalz mit einem löslichen Karbonat, so entsteht ein Niederschlag eines basischen Karbonats, eines Gemisches wechselnder Zusammensetzung von Magnesiumkarbonat und Hydroxyd. Die Bildung des Hydroxyds wird durch die teilweise Hydrolyse des Natriumkarbonats verursacht. Da Magnesiumhydroxyd viel weniger löslich ist als das Karbonat, fällt es zuerst aus, was das Verschwinden der  $\text{OH}'$ -Ionen in der Karbonatlösung herbeiführt. Daher entsteht eine Störung des Gleichgewichts der Hydrolyse von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Bildung neuer  $\text{OH}'$ -Ionen, die ihrerseits Magnesiumhydroxyd ausfällen. Da die Hydrolyse eine Funktion der Konzentration ist, so sieht man ein, daß die Menge des Magnesiumhydroxyds, die der Niederschlag enthält, sich mit den Bedingungen ändert, unter denen die Fällung vor sich geht. Der erhaltene Niederschlag wird in der Pharmazie als Magnesia alba bezeichnet. Seine Zusammensetzung entspricht gewöhnlich der Formel:



Eigenschaften der Magnesiumsalze. In Abwesenheit der Ammoniumsalze werden sie durch Ätznatron unter Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gefällt.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  liefert ein basisches Karbonat, lösliche Sulfide fallen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (vgl.  $\text{H}_2\text{S}$ )



Alle diese Eigenschaften sind in Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht vorhanden.

Das wichtigste Reagens auf Magnesiumsalze ist  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , das Magnesiumsalze als  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  (vgl.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) als einen in Wasser unlöslichen, kristallinen Niederschlag ausfällt.

Die Magnesiumsalze sind nicht giftig, besitzen jedoch einen widerlich bitteren Geschmack (Meerwasser).

Man wiegt das Magnesium als Magnesiumpyrophosphat  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , das durch Glühen des Magnesiumammoniumphosphats entsteht. 100 Teile  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  entsprechen 21,868 Teilen Magnesium.

## Zink Zn.

Atomgewicht 64,91.

546. Das Zink kommt hauptsächlich als Schwefelverbindung (Blende) und als Smithsonit  $\text{ZnCO}_3$ , von den Bergleuten Galmei genannt, vor. Die wichtigsten Zinklager Europas finden sich in den Grenzgegenden Preußens und Belgiens (Provinz Lüttich) und in Schlesien. Die Blende ist das Hauptzinkmineral. Die Metallurgie des Zinkes beruht auf der Flüchtigkeit des Metalles. Man verwandelt das Mineral erst durch Rösten in Oxyd (vgl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und reduziert dann das Oxyd mit Kohle. Die Reduktion des Zinkoxyds ist schwierig; es entsteht nicht Kohlensäureanhydrid, sondern Kohlenoxyd. Die entweichenden Zinkdämpfe werden in Anlagen verdichtet, die in den verschiedenen Ländern verschieden sind. Bei dem belgischen Prozeß erhitzt man Zink mit Kohle in röhrenartigen Retorten aus feuerfestem Stein (Fig. 74). Diese Retorten haben ungefähr 1 m Länge und 15 cm inneren Durchmesser. Auf die Öffnung setzt man ein konisches Verlängerungsstück auf, das zur Kondensation der Zinkdämpfe dient, und an das sich eine zylindrisch-konische Vorlage anschließt, die durch einen Metallstab getragen wird. Die beschrifteten Retorten (30 kg Mineral, 12 kg Kohle) sind in übereinanderliegenden, horizontalen Reihen angeordnet und werden in einem Gasgeneratorofen erhitzt. Zu Beginn verdichten sich die Zinkdämpfe in der kalten Vorlage und gehen direkt aus dem gasförmigen in den festen Zustand über. Hierbei bilden sie ein graues Pulver, das zugleich die Metalle enthält, die flüchtiger als Zink sind, wie Cadmium und Arsen, soweit sie sich im Mineral finden, und die sich zuerst verflüchtigen. Dieser Zinkstaub enthält infolge der Oxydation der Dämpfe immer Oxyd. Er ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel

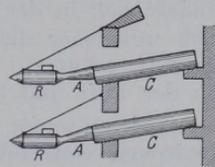


Fig. 74.