

Anorganische Chemie.

In den Entwicklungsphasen der wissenschaftlichen Chemie war schon seit längerer Zeit die Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle — cf. pag. 20, Anm. 1 — unsicher geworden, weshalb es richtiger und am geeignetsten erschien, die Elemente nach den aus ihrem chemischen Verhalten sich ergebenden Analogien in einzelne natürliche Gruppen einzuteilen, eine Classification, welche in dem periodischen Systeme der Elemente — cf. pag. 19 ff. — einen epochemachenden Abschluss fand.

Dieses »natürliche« System wurde denn auch als Grundlage der folgenden Betrachtungen gewählt. Zu dessen I. Gruppe gehören, wie die Tabelle pag. 28/29 zeigt, die Elemente:

1. Wasserstoff,
2. Lithium,
3. Natrium,
4. Kalium,
5. Kupfer,
6. Rubidium,
7. Silber,
8. Cäsium,
11. Gold.¹⁾

oder theoretische Chemie und specielle Chemie, die ihrerseits in die zwei Unterabtheilungen anorganische und organische Chemie zerlegt wird. Je nach der Anwendung der Chemie als Hilfswissenschaft für einzelne Disciplinen theilt man die angewandte Chemie ein in Agrikulturchemie, Nahrungsmittelchemie, pharmaceutische, physiologische, technische Chemie u. s. f.

¹⁾ Die vor dem Namen der Elemente stehenden Zahlen bedeuten die Reihen des periodischen Systems: die Reihe 1. bildet der Wasserstoff für sich; die Reihe 2. enthält die typischen Elemente; die Reihen 4. 6. 8. 10. 12. heissen paare, die Reihen 3. 5. 7. 9. 11. unpaare.

Der Wasserstoff, das Element mit kleinstem Atomgewicht, stimmt mit den übrigen Elementen der I. Gruppe I insofern überein, als er gleich ihnen das Oxyd, R_2O , nämlich H_2O , Wasser zu bilden vermag. Seine Stellung, extra ordinem des Systems, ist schon dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoff die Reihe 1 ganz allein einnimmt. Dasselbe kommt in seinen Eigenschaften zum Vorschein, denn eigentlich bildet der Wasserstoff gleichsam den Typus aller Elemente, indem er, den metalloïden und metallischen Charakter in sich vereinigend, trotz seines gasförmigen Zustandes in seinen chemischen Eigenschaften den Metallen nahe steht. Daher soll dieses Element für sich besprochen werden.

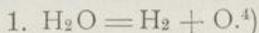
Wasserstoff.

H = 1.

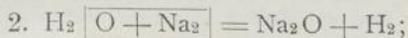
Der Wasserstoff oder Hydrogenium¹⁾ ist ein Gas und kommt auf der Erdoberfläche nur selten in freiem Zustande vor, so in kleinen Mengen in Exhalationen der Vulkane, in den Höhlen von Petroleumlagern, als mineralischer »Einschluss« in dem Steinsalz von Wielicka (Galizien) und dem Meteoreisen von Lenarto, ferner ist er als Zersetzungsproduct organischer Substanzen in den Darmgasen der Menschen und einiger Thiere beobachtet worden. In bedeutenden Mengen findet er sich dagegen in der Photosphäre der Sonne d. h. der den glühenden Sonnenkern umgebenden Gasmasse und auf anderen Fixsternen — cf. pag. 6, Anm. 1 f. Mit Sauerstoff vereinigt sich der Wasserstoff zu Wasser, welches fast drei Viertheile jedes organisirten Gebildes, sowie überhaupt der ganzen Erde ausmacht; fast alle organischen Substanzen enthalten Wasserstoff chemisch gebunden, ebenso viele anorganische Körper.

¹⁾ Den Wasserstoff kannte schon Paracelsus (16. Jahrhundert); 1766 untersuchte ihn Cavendish genauer und gab ihm als »eigenthümliche Luftart« den Namen »brennbare Luft«, aber erst Lavoisier wies 1783 nach, dass der Wasserstoff ein Bestandtheil des Wassers und letzteres eine Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff ist.

Darstellung. Aus dem Wasser lässt sich Wasserstoff gewinnen 1. durch Elektrolyse — cf. pag. 12¹⁾ —, 2. durch Einwirkung von metallischem Natrium,²⁾ 3. durch Ueberleiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen.³⁾ Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Es scheidet sich der Wasserstoff am negativen Pol, der Kathode, der Sauerstoff dagegen am positiven Pol, der Anode, ab, und zwar ist das Volumen des abgeschiedenen Wasserstoffs gerade doppelt so gross, als das des Sauerstoffs.



das gebildete Natriumoxyd löst sich im überschüssigen Wasser sofort auf zu Aetznatron, *Natriumhydroxyd*:

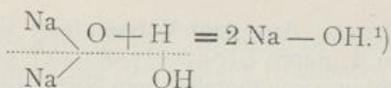
¹⁾ Die Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ist ein complicirter Vorgang, als die einfache Gleichung es wiedergibt, da dieselbe nur die Endprodukte berücksichtigt; es entstehen hierbei ausser Wasserstoff und Sauerstoff noch Ozon (gegen 1 Proc.), Schwefelheptoxyd und Wasserstoffsuperoxyd (vergleiche diese).

²⁾ Die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, alle übrigen Metalle nur bei höherer Temperatur.

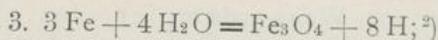
³⁾ Die Reaction tritt ein in Folge der Dissociation des Wasserdampfes — vgl. pag. 54, Anm. 1 und pag. 58, Anm. 5.

⁴⁾ Es soll daran erinnert werden, dass die Formel H_2O Folgendes zum Ausdruck bringt: 1. Es sind mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff 2 Gewichtstheile Wasserstoff chemisch vereinigt zu Wasser; 2. daher ist das Molekulargewicht des Wassers = $16 + 2 = 18$, bezogen auf $\text{H} = 1$; 3. Es haben sich 2 Volumina Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff vereinigt zu 2 Volumina Wasserdampf, weshalb das Molekül H_2O im Gaszustand den gleichen Raum einnimmt, wie 2 Volumina Wasserstoff = 2; 4. daraus folgt für die Dampfdichte des Wasserdampfes

der Werth $9 = \frac{18}{2}$; 5. Es ist, wenn H als einwerthig angenommen wird, O zweiwerthig, da er zwei Atome H zu binden vermag. — Die obige Gleichung sagt aus: Es zerfallen 18 Gewichtstheile Wasser in 16 Gewichtstheile Sauerstoff und 2 Gewichtstheile Wasserstoff.



3.



es entsteht hierbei das schwarze Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 , welches in der Natur als Magnet Eisenstein vorkommt.

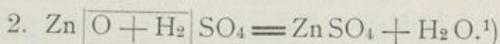
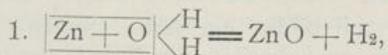
Im Laboratorium stellt man den Wasserstoff dar durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink und benützt dazu gewöhnlich den bequemen

¹⁾ Die Formel Na_2O nennt man eine empirische Formel, weil sie nur die Zusammensetzung des Natriumoxydes angibt. Werden bei der Formulirung auch die Valenzverhältnisse berücksichtigt, so gelangt man zu den rationalen Formeln, welche auch Constitu-

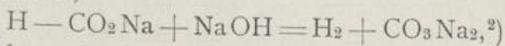
tions- oder Structur-Formeln genannt werden: $\text{Na} - \overset{\text{II}}{\text{O}} - \text{Na}$ d. h. der zweiwerthige O bindet zwei einwerthige Atome Na, so dass die Affinitätseinheiten gegenseitig gesättigt erscheinen. Natürlich gibt eine derartige Structur-Formel nur ein Bild, welches die Zersetzungen und Umlagerungen der Moleküle auf einfache Weise veranschaulicht; sie sagt aber nichts aus über die wirkliche Lagerung der Atome im Raum, von der wir sehr wenig wissen. Die Structur-Formeln sind gewissermassen eine der letzten Consequenzen der der modernen Chemie zu Grunde liegenden atomistischen Molekulartheorie. Da letztere die bei chemischen Reactionen stattfindenden Gewichtsverhältnisse vollkommen erklärt und grossentheils auch voraussehen lässt, ferner rein physikalische Erscheinungen ihr ebenfalls einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit geben, wird derselben mit Recht der Name einer »Theorie« beigelegt. — Als weiteren Ausbau von Gerhardt's »Typentheorie« hat A. Kekulé die Grundlagen der Theorie von Structur und Valenz in den Jahren 1857 bis 59 entwickelt; vgl. auch Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, 1869.

²⁾ Umgekehrt reducirt Wasserstoff beim Ueberleiten über glühende Eisenoxyde dieselben zu metallischem Eisen (Ferrum reductum): $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H} = 3 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O}$. — In Bezug auf derartige Gleichungen muss bemerkt werden, dass sie hauptsächlich die bei einer Reaction obwaltenden Gewichtsverhältnisse zum Ausdruck bringen sollen. Denn es müsste eigentlich, da Atome in freiem Zustande nicht existiren, geschrieben werden: $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}_2 = 3 \text{Fe}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Der Bequemlichkeit halber bedient man sich jedoch gewöhnlich der oben angeführten Formeln. — Die chemischen Gleichungen sind übrigens gegründet auf das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie, welches verlangt, dass die Summe der Quantitäten der in Reaction tretenden Körper gleich ist der Summe der Quantitäten der Reactionsproducte; vgl. pag. 8 der Einleitung.

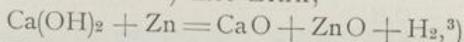
Kipp'schen Apparat. Die Reaction verläuft in zwei Phasen:



In sehr reinem Zustand erhält man den Wasserstoff durch Erhitzen von ameisensaurem Natrium mit Aetznatron, 4.

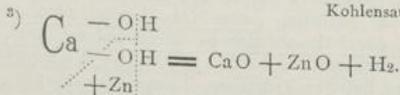
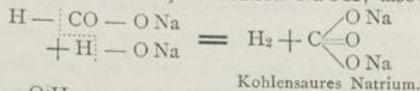


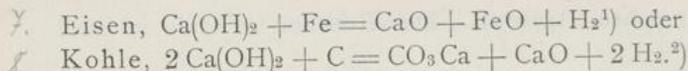
technisch gewinnt man ihn durch Erhitzen von Aetzkalk (gelöschtem Kalk) mit Zink, 5.



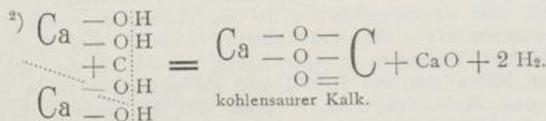
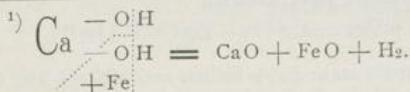
¹⁾ Gewöhnlich schreibt man: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$. Diese Formel berücksichtigt wohl die Endproducte, schwefelsaures Zink und Wasserstoff, aber sie entspricht nicht den Thatsachen: denn H_2SO_4 bedeutet concentrirte Schwefelsäure, welche auf Zink bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht einwirkt; bei erhöhter Temperatur bilden sich aus H_2SO_4 und Zn schweflige Säure neben schwefelsaurem Zink (siehe Zink). Ferner tritt die Reaction thatsächlich erst ein bei einem bestimmten Zusatz von Wasser zur Schwefelsäure. Es ist die Entwicklung von Wasserstoff aufzufassen als eine durch die Anwesenheit der Schwefelsäure begünstigte Elektrolyse von Wasser, bei der der entwickelte Sauerstoff sich verbindet mit dem Zink zu Zinkoxyd, das von der Schwefelsäure gelöst wird zu schwefelsaurem Zink. Für diese Auffassung spricht: 1. Chemisch reines Zink entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure keinen Wasserstoff; eine Wasserstoffentwicklung tritt nur ein bei Zusatz von etwas Platinchlorid, Kupfervitriol u. s. f., wo dann das Platin resp. Kupfer mit dem Zink eine galvanische Kette bildet; das Gleiche ist eo ipso der Fall beim gewöhnlichen Zink, welches stets durch Eisen, Blei, sowie andere Metalle verunreinigt ist. 2. Indirect die Thatsache, dass nur bei einer gewissen Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser eine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Eine ähnliche Erklärung der Reaction zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure gibt Mendelejeff in seinem Werk »Grundlagen der Chemie«.

²⁾ Ameisensäure hat die Formel $\text{H} - \text{CO} - \text{OH}$, das ameisensaure Natrium $\text{H} - \text{CO} - \text{ONa}$, Aetznatron NaOH ; also:

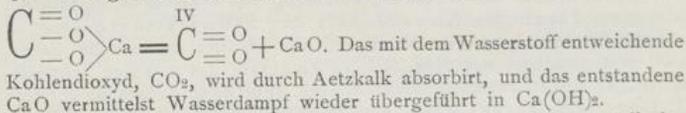




Der Wasserstoff bildet ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas und besitzt, im Zusammenhang mit seiner metallähnlichen Natur, von allen Gasen das grösste Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität. Pictet gelang es 1878, den früher für ein permanentes Gas gehaltenen Wasserstoff³⁾ zu verdichten: »unter einem Druck von 650 Atmosphären und bei einer Temperatur von -140° strömte beim Oeffnen des Hahnes am Compressionsapparat ein stahlblauer Strahl des verflüssigten⁴⁾



IV Der gebildete kohlensaure Kalk zerfällt aber weiter:



³⁾ Pictet stellte zu seinen Versuchen den Wasserstoff dar durch Erhitzen von ameisensaurem Kalium mit Aetznatron: $\text{H} - \text{COOK} + \text{NaOH} = \text{CO}_3\text{KNa} + \text{H}_2$.

⁴⁾ Früher hielt man den Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, ferner das Stickoxyd, Sumpfgas, Kohlenoxyd für permanente, d. h. nicht verdichtbare Gase. Erst 1877 wiesen Cailletet (Châtillon-sur-Seine) und Pictet (Genf) nach, dass es keine permanenten Gase gibt, dass also allen Körpern ausnahmslos die Eigenschaft der Molekularcohesion zukommt. Durch starken Druck allein können die Gase nicht verdichtet werden; Natterer wandte zu seinen Versuchen theilweise einen Druck von 3000 Atmosphären an, Andrews comprimirt einige Gase auf weniger als $\frac{1}{500}$ ihres ursprünglichen Volumens, ohne dass Verflüssigung eintrat. Es rührt dies, wie Andrews 1871 fand, her von dem sogenannten kritischen Zustand der Materie. Jedes Gas besitzt nämlich eine bestimmte Temperatur, oberhalb welcher es durch keinen, auch noch so grossen Druck verdichtet werden kann: kritische Temperatur. Der Druck, den ein Gas bei der kritischen Temperatur ausübt, wird

Wasserstoffs mit Heftigkeit aus; derselbe wurde plötzlich intermittirend und glich dabei einem Hagelschauer, und beim Aufschlagen desselben entstand ein Geräusch, wie von Metallkörnchen.« Wie alle schwer verdichtbaren Gase löst sich auch Wasserstoff nur schwierig in Wasser; 100 Volum-Theile Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 1.93 Volum-Theile Wasserstoff. Als das leichteste aller Gase wurde Wasserstoff gewählt zur Einheit für die Atom-Gewichte der Elemente und häufig auch als Einheit für die specifischen Gewichte der Gase. Auf Luft als Einheit bezogen, ist das specifische Gewicht¹⁾ von Wasserstoff gleich 0.0692

kritischer Druck genannt; der kritische Druck ist identisch mit jenem experimentell zu findenden Druck, welcher ein Gas etwas unterhalb dessen kritischer Temperatur zu condensiren vermag. Das Volumen, welches ein Gas unter dem kritischen Druck und bei der kritischen Temperatur einnimmt, heisst kritisches Volumen; hierbei ist das Volumen des Gases ebenso gross, wie das Volumen einer gleichen Gewichtsmenge von dem flüssigen Gase, so dass im kritischen Zustand der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit aufhört. Die folgende Tabelle enthält die kritischen Temperaturen (t) und den Druck (p) der früher als permanent betrachteten Gase:

Wasserstoff, H ₂	— 240°	(?) 99	Atm.	Stickoxyd, NO	— 93°	71	Atm.
Sauerstoff, O ₂	— 118°	50	„	Sumpfgas, CH ₄	— 82°	55	„
Stickstoff, N ₂	— 146°	35	„	Kohlenoxyd, CO	— 141°	35	„

Ausserdem werden, wie schon Cagnard de la Tour 1822 gezeigt hat, alle Flüssigkeiten, wenn man dieselben über die kritische Temperatur erhitzt, unter jedem Druck in den gasförmigen Zustand übergeführt: absolute Siedetemperatur von Mendelejeff. Daher befindet sich ein Gas im wahren Gaszustand nur oberhalb der absoluten Siedetemperatur, d. h. wenn es möglichst weit von seinem Condensationspunkte entfernt ist. — Vgl. über diesen Gegenstand, sowie über die theoretische Berechnung von kritischem Druck, kritischer Temperatur und kritischem Volumen nach van der Waals aus den Abweichungen der Gase vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz (cf. pag. 7 Anm. 2) — diesem Gesetz folgen die Gase nur im absoluten Gaszustand — die »Grundzüge der theoretischen Chemie« von Loth. Meyer und den »Grundriss der allgemeinen Chemie« von Ostwald.

¹⁾ Unter specifischem Volumen versteht man das in Cubiccentimetern ausgedrückte Volumen, welches 1 g eines Gases bei 0° und 760 mm Druck einnimmt. Ist a das Gewicht von 1 ccm Gas (bei 0° und 760 mm Druck), so ist das specifische Volumen $s = 1 : a$. Für Wasserstoff folgt daher, weil 1 ccm genau 0.000089578 g wiegt, $s = 11163.3$ ccm, oder es nimmt 1 g Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck den Raum

= 1 : 14.45, cf. pag. 14, denn nach Regnault wiegt bei 0° und einem Druck von 760 mm 1 Liter Luft 1.2932 Gramm, 1 Liter Wasserstoff aber 0.0896 Gramm = »1 Krith«. ¹⁾ Wegen seiner Leichtbeweglichkeit, welche die kinetische Gastheorie ²⁾ auf eine grosse Geschwindigkeit seiner Moleküle zurückführt, diffundirt ³⁾ Wasserstoff unschwer durch thierische und pflanzliche Häute, Kautschuk, sogar durch glühende Metallbleche von Eisen, Platin, Palladium, ⁴⁾ welche letztere für andere Gase undurchdringlich sind.

Entzündet, verbrennt der Wasserstoff mit schwach

von 11.1636 Liter ein. Für Luft ist $s = 773.3$ ccm, für Sauerstoff $s = 699.4$ ccm.

¹⁾ 0.0896 g ist also das absolute Gewicht von 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck. Man findet demnach das absolute Gewicht der anderen Gase und Dämpfe, wenn man die Dampfdichte mit 0.0896 multiplicirt. Das absolute Gewicht von 1 Liter Chlorwasserstoffgas ist folglich $18.2 \times 0.0896 = 1.6127$, oder 1 Liter Chlorwasserstoffgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1.6127 g.

²⁾ Nach der kinetischen Theorie der Gase besitzen die Moleküle der Gase eine geradlinig mit gleichförmiger Geschwindigkeit fortschreitende Bewegung, welche von der Temperatur abhängig ist. Je höher die Temperatur, desto grösser die Geschwindigkeit der Moleküle. Da sich schwere Moleküle entsprechend langsamer bewegen, als leichtere, so ist die Energie dieser Bewegung für die Moleküle aller Gase bei gleicher Temperatur gleich gross. — Bei sehr niederer Temperatur scheinen die Bewegungen der Moleküle ganz aufzuhören. Wenigstens finden nach Pictet's Versuchen bei -120° chemische Reactionen nicht mehr statt.

³⁾ Indem nach der kinetischen Gastheorie die Moleküle der Gase eine geradlinig fortschreitende Bewegung besitzen, so verbreiten sich die Gase unbegrenzt im Raum und mengen sich dabei vollkommen d. h. die Diffusion eines Gases in ein anderes erfolgt so (nur mit geringerer Geschwindigkeit), als ob das Gas in einen luftleeren und nicht von einem anderen Gas erfüllten Raum einströmte. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase ist annähernd umgekehrt proportional der Quadratwurzel ihrer specifischen Gewichte: Bunsen u. A. Daher diffundirt der Wasserstoff ungefähr viermal rascher als Sauerstoff, denn $H:O = 1:16$.

⁴⁾ Diese Eigenschaft des Eisens, Platins und Palladiums hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass die Elemente der Eisen-Gruppe, sowie die Platinmetalle Wasserstoff zu absorbiren im Stande sind. Palladium absorbirt sogar das 900fache seines Volums an Wasserstoff unter Bildung von Palladiumwasserstoff, Pd_2H .

bläulicher, kaum sichtbarer Flamme von hoher Temperatur;¹⁾ er verbindet sich dabei mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser, daher auch *Hydrogenium* von ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, ich erzeuge. Ein Gemenge von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff oder 5 Volumen Luft verbrennt angezündet unter heftiger Explosion, Knallgas; *man soll daher bei einem Apparate, den Wasserstoff durchströmt, einige Zeit, für gewöhnlich mindestens 15 Minuten, warten, um alle Luft zu verdrängen, bevor man den Wasserstoff anzündet, weil sonst der Apparat zertrümmert wird.* Diese Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt übrigens erst bei einer gewissen Reactionstemperatur — Rothgluth, oder beim Annähern einer brennenden Flamme, oder endlich, wenn man durch Knallgas einen elektrischen Funken schlagen lässt. Vermittelst Platinschwamm²⁾ lässt sich aber auch die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur herbeiführen, indem Wasserstoff, der aus einer feinen Spitze auf einen Platinschwamm aufströmt, sich entzündet: Döbereiner'sches Platinfeuerzeug. Wasserstoff ist also brennbar; daher unterhält er die Verbrennung³⁾ (im gewöhnlichen Sinne) nicht — es verbrennt jedoch Sauerstoff in einer Wasserstoff-Atmo-

2 Vol H₂ } Knallgas.
1 Vol O₂ }

¹⁾ Schiebt man über die brennende Flamme von Wasserstoff eine an beiden Seiten offene Glasröhre, so kommt durch Erhitzung die Luft in der Röhre in Schwingungen und es entsteht ein Ton: Chemische Harmonika.

²⁾ Platinschwamm und Platinmohr ist fein vertheiltes Platin, welches daher eine grosse Oberfläche besitzt und dadurch im Stande ist, Gase auf seiner Oberfläche energisch zu verdichten. Es kommt demnach auf dem Platinschwamm Wasserstoff und Sauerstoff in sehr innige Berührung, ihre Reactionsfähigkeit erhöht sich so derart, dass die Verbindung unter Entflammung des Wasserstoffs stattfindet. Dargestellt wird der Platinschwamm durch Glühen von Platinsalmiak: $\text{PtCl}_2(\text{NH}_4)_2 = \text{Pt} + \text{Cl}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{NH}_3$.

³⁾ Unter Verbrennung versteht man gewöhnlich die Vereinigung eines brennbaren Körpers mit dem Sauerstoff der Luft, wenn diese Vereinigung unter Entflammen und Weiterbrennen (Entwicklung von Wärme und Licht) stattfindet. Vgl. übrigens Sauerstoff.

sphäre — ebensowenig wie die Athmung,¹⁾ obwohl er kurze Zeit ohne Schaden eingeathmet werden kann.

Theoretisch von grossem Interesse ist die Fähigkeit des Wasserstoffs, mit Palladium eine Verbindung, den Palladiumwasserstoff, Pd_2H — cf. Seite 44, Anm. 4, zu bilden. Letzterer entsteht beim Ueberleiten von Wasserstoff über rothglühendes Palladium²⁾ oder bei der Elektrolyse von Wasser, wenn als Kathode ein Palladiumblech zur Anwendung kommt. Der Palladiumwasserstoff hat die Farbe und den Glanz des reinen Metalls, ist sehr zähe, leitet Wärme und Elektrizität, zeigt ausserdem deutlichen Magnetismus; sein spezifisches Gewicht ist 11.06 gegenüber 11.4, dem von reinem Palladium; gewöhnlich gibt Palladiumwasserstoff seinen Wasserstoff erst beim Erhitzen (100°) ab. Nach diesen Eigenschaften ist der Palladiumwasserstoff eher als eine Legirung,³⁾

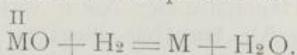
¹⁾ Die Athmung, Respiration der Thiere, kann als eine langsame Verbrennung, die sich nur unter Entwicklung von Wärme (Blutwärme) vollzieht, betrachtet werden. Durch die Respiration gelangt der Sauerstoff der Luft in die Lungen und wirkt hier unter dem Einfluss der Blutkörperchen oxydirend auf das dunkle, venöse Blut ein, letzteres in helles, arterielles Blut umwandelnd, wodurch der Lebensprocess bedingt wird; die Endproducte der Oxydation sind Kohlensäure und Wasser, die durch Ausathmen, Expiration, entfernt werden. Die vermittelst Kiemen athmenden Fische nehmen aus dem Wasser ebenfalls Sauerstoff der Luft auf, indem alles natürlich vorkommende Wasser stets eine gewisse Menge Luft aufgelöst enthält.

²⁾ Bringt man glühendes Palladium in Knallgas, so vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff ohne Explosion. Aus diesem Grunde findet Palladium in der Form von Palladiumasbest Anwendung in der Gasanalyse zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs.

³⁾ Die Legirungen der Metalle (vom Italienischen legare, binden) sind sehr bezeichnend für die nahe Verwandtschaft der Metalle unter sich. Charakteristisch für die Legirungen ist, dass sie alle Eigenschaften der Metalle, wie Glanz, Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität u. s. f., aufweisen, selbst wenn ihnen eine bestimmte Krystallform zukommt, und sie die Metalle im Verhältniss der respectiven Atom-Gewichte enthalten, während doch bei den wahren chemischen Verbindungen die Eigenschaften der sie zusammensetzenden Elemente meist vollkommen verschwinden! Insofern, als die Legirungen des öfteren eine constante Zusammensetzung besitzen, bilden sie den Uebergang von den mechanischen Gemengen zu den wahren Verbindungen.

denn als chemische Verbindung aufzufassen, wodurch die mehr metallische Natur des Wasserstoffs¹⁾ eine weitere Bestätigung erfährt; es darf daher der Wasserstoff als ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Metall betrachtet werden, wie das Quecksilber ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall vorstellt.

Wegen seiner grossen Verwandtschaft zu Sauerstoff ist der Wasserstoff, namentlich im status nascens,²⁾ ein energisches Reductionsmittel;³⁾ so werden z. B. Oxyde der Schwermetalle, mit wenigen Ausnahmen, von Wasserstoff bei höherer Temperatur zu Metall reducirt:



Bei diesen Reductionen bildet sich stets **Wasser**,

¹⁾ Graham, der Entdecker des Palladiumwasserstoffs, berechnet aus dessen specifischem Gewicht 11.06 das specifische Gewicht des condensirten Wasserstoffs zu ungefähr 0.62 (Lithium 0.59). Auch in dem Kaliumwasserstoff, K_2H , sowie Natriumwasserstoff, Na_2H , welche entstehen beim Ueberleiten von Wasserstoff über die Metalle zwischen 300 bis 400°, ist das specifische Gewicht des »Hydrogenium« gleich 0.62. Nach den der letzten Zeit angehörenden Versuchen von Cl. Winkler geben auch die Metalle Ba, Ca, Sr, (Ce, La, Th, Y), wenn ihre Oxyde mit Magnesiumpulver gemengt im Wasserstoffstrom erhitzt werden, Verbindungen resp. Legirungen mit Wasserstoff.

²⁾ Da die atomistische Molekulartheorie das Molekül eines Elementes auffasst als die Verbindung von zwei Atomen — cf. pag. 2 —, weshalb in den Molekülen die chemische Affinität eines Elementes schon theilweise gesättigt sein muss, erklärt sich die auffallende Wirkung vieler Körper im sog. Entstehungszustande, *in statu nascendi*, einfach daraus, dass im Moment des Freiwerdens die Elemente als freie Atome auftreten, welche die energische Reaction hervorrufen.

³⁾ Reduction oder Desoxydation ist der Vorgang, durch welchen irgend ein Körper ganz oder theilweise von Sauerstoff befreit resp. mit Wasserstoff beladen wird. Das Gegentheil von Reduction bildet die Oxydation, d. h. der Vorgang, durch welchen man einen Körper von Wasserstoff befreit resp. mit Sauerstoff verbindet. — In dem obigen Beispiel ist also Wasserstoff das reducirende Agens, welches die Metalloxyde von Sauerstoff befreit oder desoxydirt (reducirt); dem Wasserstoff gegenüber sind aber die Metalloxyde Oxydationsmittel, denn sie oxydiren denselben zu Wasser. Jede Reduction ist daher zugleich ein Oxydationsprocess, indem der zu reducirende Körper das Reductionsmittel selbst oxydirt; und, vice versa, ist jede Oxydation zugleich ein Reductionsprocess, indem das Oxydationsmittel von dem zu oxydirenden Körper reducirt wird.

indem der Sauerstoff des Metalloxydes sich mit dem Wasserstoff verbindet zu H_2O ;¹⁾ über die Zusammensetzung des Wassers vergl. pag. 12.²⁾ Letzteres ist

hauptsächlich diejenige Verbindungsform, R_2O , welche der Wasserstoff mit den Elementen der ersten Gruppe des periodischen Systems gemeinsam hat.

Auf unserem Planeten findet sich das Wasser³⁾ überall verbreitet; es ist nicht allein ebenso, wie die atmosphärische Luft, unentbehrlich für alle Lebewesen, deren gemeinsamen Bestandtheil es bildet, sondern es spielt auch im Haushalte der Natur weiterhin eine sehr wichtige Rolle. Als tropfbar flüssiges⁴⁾ Wasser bildet es Quellen, Bäche, Ströme, Seen, die Ozeane, als fester Körper bedeckt es in Form von Schnee resp. Eis die Firnhäupter und Gletscher des Hochgebirges, sowie im Winter auch theilweise das Flachland resp. dessen Gewässer, die Binnenseen und, als unsichtbarer Wasserdampf oder sichtbarer Wasserdunst (Wolken, Nebel), ist dasselbe in Folge der fortwährenden Verdampfung vorhanden in der Atmosphäre, aus welcher es tropfbar flüssig als Thau, Regen, fest als Schnee, Hagel u. s. w.

¹⁾ Wenn man eine genau abgewogene Menge Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt und das gebildete Wasser gleichfalls zur Wägung bringt, so lässt sich aus den gefundenen Gewichtsmengen die Zusammensetzung des Wassers berechnen: Quantitative Synthese des Wassers; $CuO + H_2 = Cu + H_2O$.

²⁾ Die Zusammensetzung, H_2O , des Wassers folgt auch aus dessen Dampfdichte. Letztere beträgt in runder Zahl 9, daher ist das Molekular-Gewicht von Wasser = 18; cf. pag. 18, Anm. 1. Indem nun die quantitative Analyse lehrt, dass 1 Theil Wasserstoff mit 8 Theilen Sauerstoff resp. 2 Theile Wasserstoff mit 16 Theilen Sauerstoff

sich verbinden zu Wasser, so resultirt $2 + 16 = H_2 + O = H_2O = 18$, welcher Werth mit dem aus der Dampfdichte berechneten übereinstimmt.

³⁾ Cavendish wies zuerst (1781) die Bildung von Wasser beim Verbrennen von Wasserstoff nach, Lavoisier bestimmte 1783 seine Zusammensetzung und Gay-Lussac zeigte 1805, dass sich zwei Volumen Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf vereinigen.

⁴⁾ Das Wasser kennen wir in allen drei Aggregatzuständen: fest als Eis, Schnee, hexagonal-rhomboëdrisch krystallisirend (Schneeflocken, Eisblumen), tropfbar flüssig als Wasser und gasförmig als Wasserdampf.

auf die Erdoberfläche herabfällt, um Quellen, Ströme u. s. f. zu nähren und sodann wieder durch beständige Verdunstungsprocesse in die Atmosphäre zurückzukehren, von wo aus es seinen ewigen Kreislauf von Neuem beginnt. Ausserdem bewirkt das Wasser als ein mächtiges geologisches Agens die Verwitterung und Abbröckelung der Gebirgsmassen durch »Erosion«, welche noch von dem gefrierenden Wasser durch Zertrümmerung ganzer Gesteinsblöcke unterstützt wird, und es lagern sich in den Oceanen die ihnen zugeführten Gebirgstrümmer wieder ab, so die Bildung der »sedimentären« Gesteine aufs Neue hervorrufend.

Alles in der Natur vorkommende Wasser enthält, da dasselbe ein Lösungsmittel für viele gasförmige, flüssige und feste Körper ist, immer fremde Beimengungen. Am reinsten ist noch das Regen- und Schneewasser (Meteorwasser); in demselben sind nur Spuren fester Körper (salpetrigsaures und salpetersaures Ammonium) und gegen drei Volumprocente Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure) aufgelöst vorhanden. Viel mehr feste Bestandtheile (1 bis 20 Theile in 10,000 Theilen Wasser) haben das Quell-, Fluss- und Grundwasser; Wasser, das beim Verdampfen nur wenig Trockenrückstand hinterlässt, heisst weiches Wasser;¹⁾ sogenanntes hartes Wasser²⁾ enthält viel kohlensauren Kalk in Form des doppelt kohlensauren Calciums oder Gyps (siehe Calcium). Das Quellwasser ist gewöhnlich weiches Wasser und besitzt oft einen grösseren Gehalt an gelöster Kohlensäure, welches ihm den erfrischenden Geschmack ertheilt. Das Flusswasser ist meist

¹⁾ Weiches Wasser ist namentlich wichtig für die Industrie da hartes Wasser seinen Gehalt an doppelt kohlensaurem Calcium beim Kochen als kohlensauren Kalk niederfallen lässt (Kesselstein). Zur Verhütung der Kesselstein-Bildung in Dampfkesseln existiren viele Verfahren; in neuerer Zeit hat sich das »Soda-Regenerir-Verfahren« von Rossel sehr gut bewährt.

²⁾ In Folge von Bildung unlöslicher Kalkseifen kann hartes Wasser beim Waschen keine Verwendung finden; Hülsenfrüchte (Erbsen, Bohnen, Linsen) kochen in demselben nicht weich, da deren Eiweissstoffe mit Kalk gleichfalls unlösliche Verbindungen eingehen.

weich¹⁾, doch gibt es Flüsse, deren gypshaltiges Wasser permanente²⁾ Härte bewirkt; das Grundwasser (Brunnenwasser)³⁾ ist für gewöhnlich hart, da es doppelt kohlensaures Calcium in grösseren Mengen zu enthalten pflegt.

Quellen, welche beträchtliche Mengen gelöster Stoffe und daher auch irgend welche medicinische Wirkungen aufweisen, werden Mineralwässer genannt; man unterscheidet: Soolwässer, mit einem Gehalt an Kochsalz, öfters auch Brom-, selten Jodverbindungen; besitzen solche Soolwässer an der Stelle, wo sie zu Tage treten, höhere Temperatur, so heissen dieselben Thermen; Bitterwässer, mit einem Gehalt von hauptsächlich schwefelsaurem Magnesium; Schwefelwässer, mit einem Gehalt an Schwefelwasserstoff; Sauerlinge, mit einem verhältnissmässig grossen Gehalt gelöster Kohlensäure —

¹⁾ Es kommt dies davon her, dass während des Fliessens das doppelt kohlensaure Calcium einer analogen Zersetzung unterliegt, wie beim Kochen von hartem Wasser, indem sich kohlensaurer Kalk abscheidet und das Wasser dadurch weich wird.

²⁾ Gypshaltiges Wasser heisst permanent (bleibend) hart, da der Gyps beim Kochen nicht unlöslich abgeschieden wird. Vorübergehend (temporär) hart nennt man das Wasser mit einem Gehalt an doppelt kohlensaurem Calcium, weil dieses beim Kochen zersetzt wird in Kohlensäure, welche entweicht, und unlöslichen kohlensauren Kalk. Permanente Härte und vorübergehende Härte ist die Gesamthärte des Wassers. Die Härte des Wassers bestimmt man durch eine alkoholische Seifenlösung, deren Wirkungswerth man mit einem Kalksalz festgestellt hat. Sobald alle Kalksalze gefällt sind, entsteht beim Schütteln ein bleibender, feiner Schaum, welcher das Ende der Operation anzeigt; ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Theil CaO in 100000 Theilen Wasser.

³⁾ Als Trinkwasser wird nicht nur Quellwasser benutzt, sondern auch Wasser von Flüssen und Seen, dessen Verwendung die Wasserversorgung grosser Städte nothwendig macht. Gewöhnlich kommt bei solchen Anlagen das Wasser zunächst in grosse Klärbassins und wird, bevor es in die Leitung einfliesst, filtrirt. Gutes Trinkwasser soll vollkommen klar, farb- und geruchlos sein, einen angenehmen Geschmack besitzen und vor Allem darf es nicht organische Substanzen oder deren Zersetzungsproducte (Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure) enthalten, welche darauf hinweisen, dass das Wasser mit in Fäulniss begriffenen Körpern in Berührung kam; seine Temperatur liege zwischen 6 bis 11° und seine Härte überschreite nicht 18 Härtegrade; es muss ferner möglichst frei von Bacterien sein. Uebrigens enthält alles Wasser, auch das beste Trinkwasser, minime Mengen organischer Substanz.

die »alkalischen« Sauerlinge enthalten viel kohlen-saures und doppelt kohlen-saures Natrium, die »salinischen« Kochsalz, die »alkalisch-salinischen« kohlen-saures und schwefel-saures Natrium oder Kochsalz; Stahlwässer mit einem Gehalt an schwefel-saurem Eisenoxydul, doppelt kohlen-saurem Eisenoxydul; dann gibt es noch Lithionwässer, Arsenwässer, Jodquellen u. a.

Vor allen anderen ist das Wasser der Oceane, das Meerwasser, ausgezeichnet durch seinen hohen Kochsalz-Gehalt von durchschnittlich 2.7 Procent; es enthält im Allgemeinen gegen 3.5 Procent gelöste Salze — darunter Bromide, Jodide, Calcium- und Magnesiumverbindungen — wesshalb es ungeniessbar ist.

Aus reinem in der Natur vorkommenden Wasser stellt man sich chemisch reines Wasser dar durch Destillation:¹⁾ *destillirtes Wasser* [Aqua destillata],²⁾

¹⁾ Destillation heisst der Vorgang, welcher dazu dient, feste Substanzen von beim Erhitzen flüchtigen Flüssigkeiten zu trennen. In einer Retorte oder einem Kolben — im Grossen benutzt man sog. Destillirblasen aus Kupfer —, welche mit einem Kühlapparat verbunden sind, wird die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt; der entstandene Dampf verdichtet sich dann wieder im Kühlapparat und fliesst Tropfen für Tropfen in eine Vorlage. Fängt man das übergehende Destillat, je nach der Temperatur, welche die Flüssigkeitsdämpfe in der Retorte (dem Kolben) zeigen, gesondert auf, indem man jeweils die Vorlagen wechselt, so hat man eine fractionirte Destillation. Bei der Destillation von Wasser ist der erste Theil des Destillates zu verwerfen, weil in diesem die im Wasser gelösten Gase noch grossentheils vorhanden sind. Nach Bunsen erhält man absolut chemisch reines Wasser nur durch Destillation aus Platin-Gefässen; dabei ist das erste und letzte Drittel zu verwerfen, und man muss, um alle im Wasser vorhandenen organischen Substanzen zu zerstören, die Wasserdämpfe noch durch ein glühendes Platinrohr leiten. — Trockene Destillation nennt man das Destilliren fester, nicht flüchtiger organischer Substanzen unter Luftabschluss. — Sublimation ist die Trennung von nicht flüchtigen und beim Erhitzen flüchtigen festen Körpern; beim Erhitzen bleibt die nicht flüchtige Substanz zurück, der Dampf der verflüchtigten Substanz schlägt sich beim Abkühlen in Form eines festen Sublimates nieder.

²⁾ Der in eckige Klammern eingeschlossene lateinische Name einer Substanz, wie oben [Aqua destillata], bedeutet, dass die betreffenden Substanzen zu den officinellen, in das »Arzneibuch für das deutsche Reich« aufgenommen gehören. — Officinell sind noch sogenannte destillirte Wässer [Aquae destillatae], welche durch Destillation von Pflanzentheilen

welches fast ausschliesslich bei chemischen Arbeiten Verwendung findet.

Von den *Bildungsweisen* des Wassers sind wichtig, abgesehen von der Reduction vieler Metalloxyde durch Wasserstoff, bei welcher immer Wasser entsteht, cf. pag. 47 f., das Verbrennen von Wasserstoff an der Luft, wobei sich der Wasserstoff mit dem Luft-Sauerstoff verbindet: $H_2 + O = H_2O$, dann, die directe Vereinigung von zwei Volumen Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff; cf. pag. 32. Letztere Synthese des Wassers vollzieht sich unter starker Explosion¹⁾, wenn das »Knallgas« genannte Gasgemisch, durch eine Flamme oder den elektrischen Funken entzündet wird; es erfolgt diese Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff unter beträchtlicher Wärmeentwicklung,²⁾ indem bei der Bildung von einem Molekül (18 Gramm) Wasser 68 grosse Calorien³⁾ entwickelt werden. Die

mit Wasser erhalten werden; der übergehende Wasserdampf führt die in den Blättern, Früchten u. s. w. von Pflanzen vorhandenen flüchtigen Substanzen mit sich, so dass die wässerigen Destillate den Geruch und Geschmack der verwendeten Pflanzentheile annehmen, z. B. Bittermandelwasser [Aqua Amygdalarum amararum], Fenchelwasser [Aqua Foeniculi], Pfefferminzwasser [Aqua Menthae piperitae], Rosenwasser [Aqua Rosae], Zimtwasser [Aqua Cinnamomi].

¹⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur kann das Knallgas aufbewahrt werden, ohne dass die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erfolgen würde; die Explosionstemperatur des Knallgases liegt zwischen 518 bis 606°.

²⁾ Man schätzt die bei der Explosion von Knallgas entstehende Temperaturerhöhung auf 2500 bis 3000°. Letzteres Verhalten findet Verwerthung bei dem Knallgasgebläse, welches Hare zum Schmelzen von Platin zuerst anwandte und dem Deville und Debray die heutige Form gegeben haben; die beiden Gase kommen nur an der Oeffnung des Brenners in Berührung, indem Sauerstoff in die brennende Wasserstofflamme (oder auch Leuchtgaslamme) eingepresst wird. — Kalk, durch das Knallgasgebläse zur höchsten Weissgluth erhitzt, strahlt ein intensives Licht aus: Drummond'sches Kalklicht, welches auf Leuchttürmen und bei Projectionsapparaten (Skioptikon) Anwendung findet.

³⁾ Die Wärmemengen, welche bei irgend einem Vorgang frei werden, misst man durch Wärmeeinheiten und Calorien. Eine grosse Calorie nennt man die Wärmequantität, welche im Stande ist, ein Kilogramm Wasser von 0 auf 1° zu erwärmen; eine kleine Calorie dagegen heisst diejenige Wärmemenge, durch welche ein Gramm Wasser von 0 auf 1° erwärmt wird; sie beträgt

Bildung des Wassers ist also eine exothermische Reaction — cf. die Anm. 3 — und das Wasser selbst, in Folge der so beträchtlichen Wärmeentwicklung, eine

also 1000mal weniger als eine grosse Calorie. — Die Thermochemie befasst sich hauptsächlich damit, die bei chemischen Reactionen stattfindende Entwicklung oder Absorption von Wärme zu messen, um aus diesen Bestimmungen Aufschlüsse zu erhalten über die chemische Spannkraft oder chemische Energie. Letztere wird bedingt durch eine besondere Bewegungsart der Elemente (Schwingungen der Atome und Moleküle), die bei chemischen Vereinigungen theilweise in Wärme (Licht, Elektrizität) verwandelt wird. Und gerade dieses Auftreten von Wärme, Licht, Elektrizität, welche Erscheinungen auf Bewegung zurückzuführen sind, liefert einen Beweis für das Vorhandensein der chemischen Energie, da eine Bewegungsart nur aus einer anderen hervorgehen kann. Wenn auch die bei chemischen Reactionen freiwerdenden resp. absorbirten Wärmemengen nicht, wie man anfangs glaubte, ein directes Maass für die Affinität, welche als letzte Ursache der chemischen Umsetzungen betrachtet wird, abgeben, so lassen die thermochemischen Daten immerhin richtige Schlüsse über den Verlauf einer Reaction, die Beständigkeit oder Unbeständigkeit der dabei resultirenden Verbindungen zu. Diejenigen Reactionen, bei welchen Wärme frei wird, bezeichnet man als exothermische oder Reactionen mit positiver Wärmetönung, und solche, bei denen Wärme gebunden wird, als endothermische oder Reactionen mit negativer Wärmetönung. Es verlaufen nun sehr viele Reactionen nach Berthelot's Satz von der grössten Wärmeentwicklung, nach welchem aus einem gegebenen System von Körpern (wenn keine weitere Energie hinzukommt) dasjenige neue System entsteht, bei dessen Bildung die grösste Wärmemenge entwickelt wird. Ferner sind die exothermischen Verbindungen, welche sich direct aus ihren Elementen unter Wärmeentwicklung bilden, beständiger als deren Mischung und enthalten weniger Energie wie diese, weshalb sie allein durch die Zufuhr der gesammten Wärmemenge, die bei ihrer Bildung entwickelt wurde, wieder zerlegt werden können; ihre Zerlegung ist also eine endothermische Reaction und erfordert stete Energiezufuhr, besitzt immer einen allmählichen Verlauf, wird nie explosionsartig; sie erreicht durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Componenten eine gewisse Grenze, vgl. die Dissociation von Wasser, folgende Seite, Anm. 1. Dagegen enthalten die endothermischen Verbindungen, welche nur unter Aufnahme von Wärme aus ihren Elementen gebildet werden, mehr freie Energie als jene und sind daher weniger beständig, wie deren Mischung. Bei ihnen genügt es nicht, die Reaction einzuleiten, sondern es muss bei ihrer Darstellung fortwährend Energie zugeführt werden, Umgekehrt zerfallen die endothermischen Verbindungen leicht und vollständig in ihre Componenten; bei ihrer Zersetzung wird die vorher aufgenommene Wärmemenge wieder frei, so dass erstere als eine exothermische Reaction aufzufassen ist; um ihre Zersetzung herbeizuführen, genügt oft nur ein äusserer Anstoss; die Zersetzung geht dann von selbst weiter und steigert sich manchmal bis zur Explosion; vgl. Chlor- und Jodstickstoff.

sehr beständige Verbindung; um dasselbe zu zerlegen, muss die gesammte in Form von Wärme freigewordene Energie als solche wieder zugeführt werden. Die Zersetzung des Wassers durch Wärme d. h. seine Dissociation in Wasserstoff und Sauerstoff¹⁾ beginnt erst gegen 1000⁰ und ist bei 2500^{0 2)} halb vollendet; die Menge des in der Zeiteinheit erhaltenen Knallgases wächst mit der Temperatur.³⁾ Es soll noch erwähnt werden, dass

¹⁾ Als einer der Ersten hat Sainte-Claire Deville die durch Wärme bewirkten Zersetzungen eingehender untersucht und gezeigt, dass eine solche Zersetzung, welche Dissociation genannt wird, nicht plötzlich erfolgt, sondern allmählich verläuft, indem sie mit steigender Temperatur fortwährend zunimmt, und dass die Dissociation durch das Bestreben der Zersetzungsproducte, sich wieder zu vereinigen, begrenzt ist. Dissociation ist nur möglich bei exothermischen Verbindungen, denn nur diese können eine partielle, mit der Temperatur fortschreitende Zersetzung derart erleiden, dass beim Abkühlen die dissociirten Theile sich wieder zur ursprünglichen Verbindung vereinigen. Bei endothermischen Verbindungen ist der Zerfall stets rasch eintretend, öfters plötzlich und explosionsartig erfolgend, wobei die Zersetzungsproducte durch Abkühlen sich nicht wieder zur ursprünglichen Verbindung zurückzubilden vermögen. Eine Erklärung der Dissociations-Erscheinungen liefert die kinetische Gastheorie, welche nicht allein den Molekülen der Gase — cf. pag. 44, Anm. 2 — eine bestimmte Bewegung, sondern auch den die Moleküle zusammensetzenden Atomen eine besondere Eigenbewegung zuschreibt. Da letztere ebenfalls mit Erhöhung der Temperatur zunimmt und der Schwerpunkt des Moleküls an derselben nicht betheiligt ist, so lockert sich der innere Zusammenhang des Moleküls, und sobald die der Affinität entgegenwirkende Energie der Atombewegung grösser wird, als die Energie der Affinität, tritt der Zerfall des Moleküls ein. Da ferner bei einer gegebenen Temperatur nicht alle Moleküle eine gleiche Geschwindigkeit besitzen und die sich schneller bewegenden, d. h. bereits auf einer höheren als der Durchschnittstemperatur befindlichen Moleküle, deren Zahl mit dem Steigen der Temperatur natürlich grösser wird, zuerst einer Zersetzung unterliegen, so folgt, dass die Dissociation allmählich verlaufen und mit der Temperatur zunehmen muss.

²⁾ Die Temperatur der halb vollendeten Dissociation wird gewöhnlich als Zersetzungstemperatur bezeichnet.

³⁾ In ähnlicher Weise, wie Wasser, erleiden auch andere Verbindungen z. B. Chlorammonium, Phosphorpentachlorid eine partielle, mit der Temperatur zunehmende Zersetzung. Die Dissociation der letzteren beiden Substanzen ergibt Aufschluss über die sogenannten »anormalen Dampfdichten« — cf. pag. 16, Anm. 1; immer, wenn anscheinend eine Abweichung von dem Avogadro'schen Gesetz statt-

Wasser sich ausserdem bildet beim Verbrennen organischer Substanzen, sowie beim Athmungsprocess der Thiere; cf. pag. 45 Anm. 3, pag. 46 Anm. 1.

Chemisch reines Wasser ist eine geschmack- und geruchlose, durchsichtige Flüssigkeit, welche in dünnen Schichten farblos erscheint, in stärkeren Schichten (schon von 6 bis 8 Meter) eine blaue Farbe besitzt — blaue Grotte von Capri.¹⁾ Das Wasser wird durch Abkühlen unter 0° fest — *Eis*, *Schnee*, durch Erhitzen bei 100° gasförmig — *Wasserdampf*,²⁾ so dass es in allen drei Aggregat-Zuständen bekannt ist; cf. pag. 48, Anm. 4. Kühlt man Wasser langsam ab, dann verringert es allmählich sein Volumen und erreicht bei 3.7° das »Maximum der Contraction« und damit seine grösste Dichte;³⁾ bei

findet, beruht diese scheinbare Ausnahme auf einer Dissociation der betreffenden Substanz, so dass aus der beobachteten Dampfdichte leicht die Grösse der Dissociation abgeleitet werden kann.

¹⁾ In die Grotte von Capri dringt nur Licht ein, welches vom Meereshoden reflektirt wird und in Folge dessen grosse Schichten Wassers durchstrahlt hat. Da letztere nur blaues Licht durchlassen, erscheint das Innere der Grotte blau. — Die blaue Farbe des wolkenlosen Himmels wird wahrscheinlich vom Wasserdampf der Atmosphäre verursacht.

²⁾ Die Schmelztemperatur des Eises, welche wie die aller anderen festen Körper bei einem bestimmten Druck constant ist, wurde von Celsius und Réaumur als Nullpunkt ihrer Thermometerscalen gewählt. Den Siedepunkt des Wassers bezeichnete Celsius mit 100° , Réaumur aber mit 80° und Fahrenheit mit 180° , wobei Letzterer den Nullpunkt seiner Scala dadurch festsetzte, dass er das Thermometer durch ein Gemisch von Schnee und Salmiak auf -32° abkühlte. 0° C sind daher gleich 0° R und -32° F; 100° C = 80° R = $180 + 32^{\circ}$ (212°) F; 50° C = 40° R = $90 + 32^{\circ}$ (122°) F u. s. f.

³⁾ Man nimmt jetzt allgemein das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser von $+4^{\circ}$ als Gewichtseinheit an und nennt dasselbe ein Gramm. — Für den Haushalt der Natur ist die Eigenschaft des Wassers, bei $+3.7$ die grösste Dichte zu besitzen, ebenfalls von tiefgreifender Wichtigkeit. Im Winter kühlt sich das Wasser der Flüsse und Landseen an ihrer Oberfläche ab, bis die obersten Wasserschichten eine Temperatur von 3.7° erreicht haben und dann, in Folge ihres grösseren specifischen Gewichtes zu Boden sinken, während wärmere und deshalb leichtere Schichten dafür an die Oberfläche gelangen, und schliesslich die Temperatur der gesammten Wassermenge durch Wiederholung dieses Spieles 3.7° beträgt. Bei weiterer Abkühlung bleibt das noch kälter gewordene Wasser an der

weiterem Abkühlen dehnt sich das Wasser, im Gegensatz zu den meisten andern Körpern, wieder aus; sein Volumen wird dadurch grösser und sein specifisches Gewicht kleiner. Desgleichen findet beim Gefrieren des Wassers eine bedeutende Ausdehnung¹⁾ statt: 100 Volumina Wasser von 0° geben 107 Volumina Eis von 0°, weshalb das specifische Gewicht von Eis gleich 0.93 ist. Zum Schmelzen eines Kilogramms Eis hat man die gleiche Wärmemenge nöthig, welche ein Kilogramm Wasser von 0° auf 79° zu erwärmen vermag, daher beträgt die latente²⁾ Schmelzwärme des Wassers 79 Calorien. Weil nun die Wärmecapacität für das Wasser grösser ist, als für alle andern flüssigen und festen Körper, oder, mit andern Worten, das Wasser von allen bekannten flüssigen und festen Körpern die grösste specifische Wärme besitzt, wurde diejenige Wärmemenge, welche die Temperatur der Gewichts-

Oberfläche, denn Wasser von geringerer Temperatur als 3.7° ist wieder specifisch leichter, es gefrieren so nur die oberen Wasserschichten und das erstarrte Wasser, das Eis, welches 0.93 zum specifischen Gewicht (Wasser = 1) hat, schwimmt oben auf. Würde hingegen das specifische Gewicht des Wassers bis 0° zunehmen, so würde die ganze Wassermasse eines Flusses oder Sees einfrieren, und die Sonne wäre im Sommer kaum im Stande diese colossalen Quantitäten Eis aufzuthauen, so dass nach und nach das Klima Europas dem der Polargegenden gleichkommen würde. Allerdings liegt der Gefrierpunkt des Meerwassers, wie der einer jeden Salzlösung unter 0°, aber die ungeheuren Wassermengen der Oeane werden nie bis zum Erstarrungspunkte abgekühlt.

¹⁾ Wie schon pag. 49 erwähnt, spielt diese »Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren« eine grosse Rolle in der Natur. Das Wasser, welches in die Ritzen und Klüfte der Felsen eingedrungen ist, sprengt in der Winterkälte durch Gefrieren allmählich grosse Felsmassen, und begünstigt dadurch deren Verwitterung ganz bedeutend. — Auf dieser Eigenschaft des Wassers beruht auch das Experiment, dass eiserne, mit Wasser gefüllte und hermetisch verschlossene Bomben beim Abkühlen unter 0° platzen.

²⁾ Latent (verborgen) deshalb, weil die Wärme als solche für das Gefühl verschwunden ist, indem sie in Energie verwandelt wurde. Es wird beim Schmelzen der festen Körper stets Wärme gebunden (latent), und umgekehrt beim Uebergang einer Flüssigkeit in den festen Aggregatzustand stets Wärme frei. Beim Auflösen vieler fester Substanzen in Wasser wird daher die Temperatur mehr oder weniger erniedrigt, vorausgesetzt, dass die feste Substanz mit Wasser keine chemische Verbindung eingeht; vgl. Kältemischungen und bei Chlorkalium.

einheit Wasser um 1° erhöht, zur Wärmeeinheit, Calorie — cf. pag. 52, Anm. 3 — gewählt.

Wie alle andern Flüssigkeiten verdampft das Wasser nicht allein bei seinem Siedepunkt, 100° , sondern auch bei jeder niedrigeren Temperatur.¹⁾ Da aber die Siedetemperatur aller Flüssigkeiten vom Druck abhängig ist, so bezieht sich der Werth 100° für den Siedepunkt des Wassers auf den mittleren Druck der Atmosphäre, welchem Druck eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe das Gleichgewicht hält.²⁾ Bei 100° verwandelt sich also das Wasser in durchsichtigen und farblosen Dampf,³⁾

¹⁾ Man misst die Verdampfung des Wassers bei beliebigen Temperaturen durch die Höhe einer Quecksilbersäule in mm, welcher der jeweils entstandene Wasserdampf das Gleichgewicht zu halten vermag. Die so gefundenen Werthe nennt man die Spannkraft oder Tension des Wasserdampfes; vgl. pag. 7, Anm. 2; dieselbe beträgt für die Temperaturen von 10° bis 23° :

Bei 10°	9.1 mm	Bei 17°	14.4 mm
„ 11°	9.8 „	„ 18°	15.4 „
„ 12°	10.4 „	„ 19°	16.3 „
„ 13°	11.1 „	„ 20°	17.4 „
„ 14°	11.9 „	„ 21°	18.5 „
„ 15°	12.7 „	„ 22°	19.7 „
„ 16°	13.5 „	„ 23°	20.9 „

²⁾ Bei stärkerem als Atmosphärendruck (760 mm) siedet das Wasser bei höherer Temperatur als 100° und zwar bei einem Druck von

2 Atmosphären	bei 120.6°
3 „	„ 132.3°
4 „	„ 144.0°
5 „	„ 152.1°
10 „	„ 180.3°
194.6 „	„ 365°

Oberhalb dieser Temperatur von 365° vermag Wasser nicht mehr als Flüssigkeit zu bestehen; 365° ist also die kritische Temperatur, die absolute Siedetemperatur des Wassers, und 194.6 Atmosphären der kritische Druck des Wassers; das kritische Volum desselben ist 4.8; vgl. pag. 42, Anm. 4. Umgekehrt wird durch Erniedrigung des Drucks auch der Siedepunkt aller Flüssigkeiten erniedrigt. So siedet Wasser im Vacuum bei mittlerer Temperatur. — Zur Herstellung eines fast absoluten Vacuums hat in neuerer Zeit Kahlbaum eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe construiert, welche vorzüglich arbeitet.

³⁾ Im Allgemeinen definirt man die Gase als solche Körper, die bei 0° und 760 mm Druck nicht in den flüssigen Zustand übergehen; eine scharfe Unterscheidung zwischen Gasen und Dämpfen ergibt jedoch lediglich die absolute Siedetemperatur, oberhalb

und zwar liefert ein Volumen Wasser von 100° 1696 Volumina Wasserdampf¹⁾ von 100° . Für diese Temperatur beträgt die latente Verdampfungswärme des Wassers 536.5 Calorien d. h., um 1 Kilogramm Wasser von 100° in Dampf von gleicher Temperatur zu verwandeln, braucht man eine Wärmemenge, die 536.5 Kilogramm Wasser von 0° auf 1° oder 1 Kilogramm Wasser von 0° auf 536.5° zu erwärmen im Stande ist.²⁾

Das Wasser bildet einen neutralen³⁾ Körper, indem es weder saure noch basische Eigenschaften besitzt; es verbindet sich aber mit basischen Oxyden zu Basen⁴⁾ und mit sauren Oxyden zu Säuren.³⁾ Trotz der grossen Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff kann das Wasser wieder in seine Bestandtheile zerlegt werden;⁵⁾ dies

welcher ein Körper die Eigenschaften eines Gases und unterhalb welcher ein Körper die Eigenschaften eines Dampfes besitzt; d. h. ein Gas kann nur durch Druck und gleichzeitige Abkühlung, ein Dampf durch Druck allein verflüssigt werden; vgl. pag. 42 l. c.

¹⁾ Ist $H = 1$ und $O = 15.96$, so beträgt das Molekulargewicht des Wasserdampfes 17.96, sein spezifisches Gewicht daher $8.98 = \frac{17.96}{2}$; in Folge dessen wiegt ein Liter Wasserdampf 0.8046 Gramm $= 8.98 \times 0.0896$; vgl. pag. 44, Anm. 1.

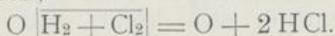
²⁾ Da Wasserdampf beim Uebergang in den flüssigen Zustand (Wasser) die gesammte Wärmemenge, welche zur Verdampfung nöthig war, wieder abgibt, so ist der Wasserdampf ein bequemes Heizmaterial, das sowohl im Laboratorium als im Grossbetrieb der Fabriken vielfache Anwendung findet.

³⁾ Neutrale Körper sind solche, die Pflanzenfarben nicht verändern. Basische Körper dagegen färben rothes Lackmuspapier blau und gelbes Curcumapapier braun, und saure Körper färben blaues Lackmuspapier roth, während sie das gelbe Curcumapapier unverändert lassen.

⁴⁾ Siehe weiter unten pag. 72, Anm. 2 und 3.

⁵⁾ Die Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile ist eine umkehrbare (inverse) Reaction; denn ebenso leicht, wie Wasser durch Elektrolyse zersetzt wird in 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, verbinden sich die 2 Vol. H wieder mit dem 1 Vol. O zu Wasser, wenn man das Gasgemisch entzündet. In ähnlicher Weise gehört die pag. 40, Anm. 2 erwähnte Reduction des Eisenoxyduloxides durch Wasserstoff zu den inversen Reactionen, weil Wasserdampf beim Ueberleiten über glühendes Eisen Wasserstoff liefert, unter Bildung von Eisenoxyduloxyd. Im letzteren Fall dissociirt der Wasserdampf bei der hohen Temperatur theilweise in Wasserstoff und Sauerstoff, welchen das Eisen sofort bindet in Form von Fe_3O_4 , während der dissociirte Wasserstoff von dem überschüssigen Wasser-

geschieht entweder durch Elektrolyse oder durch Einwirkung von Kalium, Natrium, Calcium u. s. w. bei gewöhnlicher und von andern Metallen, wie Eisen bei höherer Temperatur; cf. pag. 39 f.; ausserdem zersetzt Chlor das Wasser im directen Sonnenlicht, schneller beim Durchleiten von Wasserdampf und Chlor durch glühende Röhren:



Analog den zur I. Gruppe des Systems gehörenden Alkalimetallen vermag auch der Wasserstoff ein höheres Oxyd als R_2O , nämlich das **Wasserstoffsperoxyd**, H_2O_2 , zu bilden. Dieser Körper findet sich in minimen Mengen in der Luft und ist daher fast in jedem Regenwasser,¹⁾ oft auch im Schnee nachweisbar. In geringem Maasse bildet sich Wasserstoffsperoxyd bei langsamen Oxydationen neben Ozon (siehe Sauerstoff), z. B. wenn Phosphor sich in feuchter Luft oxydirt.²⁾ Dargestellt wird Wasserstoffsperoxyd durch Neutralisiren von kalter verdünnter Schwefelsäure mit feuchtem Baryumsperoxydhydrat,



dampf zugleich weggeführt wird, so dass keine Rückbildung von Wasser eintreten kann: Massenwirkung des Wasserdampfes. Umgekehrt findet beim Ueberleiten von Wasserstoff über glühendes Fe_3O_4 Reduction zu Metall statt, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H} = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$, indem das gebildete Wasser stets im Moment seiner Entstehung von dem überschüssigen Wasserstoff entfernt wird, wodurch, trotz der hohen Reductionstemperatur, eine Dissociation des entstandenen Wasserdampfes und damit die Rückbildung von Eisenoxyduloxyd verhindert wird: Massenwirkung des Wasserstoffs. Auch die oben erwähnte Zersetzung von Wasser durch Chlor ist umkehrbar, da Sauerstoff in der Glühhitze Chlorwasserstoffgas zerlegt unter Bildung von Chlor und Wasser.

¹⁾ Thau und Reif enthalten nie Wasserstoffsperoxyd, dessen Menge in einem Liter Regenwasser zwischen 0.5 bis 1 mg schwankt.

²⁾ Hierbei entsteht hauptsächlich phosphorige Säure, etwas Phosphorsäure und wenig Unterphosphorsäure; vgl. Phosphor.

³⁾ Man kann auch das in Wasser suspendirte Baryumsperoxydhydrat (siehe Baryum) durch Einleiten von Kohlensäure zersetzen: $\text{BaO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{BaCO}_3$; eine verdünnte Wasserstoffsperoxyd-Lösung lässt sich leicht durch Eintragen von Natriumsperoxyd, welches erhalten wird beim Schmelzen von Natrium an der Luft, in verdünnte Weinsäure herstellen; auch bei der Elektrolyse

das ausgeschiedene unlösliche schwefelsaure Baryum filtrirt man ab und concentrirt das Filtrat möglichst im Vacuum. Man erhält so das Wasserstoffsperoxyd als farb- und geruchlose, syropdicke Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.45, die bei -30° noch nicht erstarrt. Es schmeckt herb bitter, ist in verdünnten wässrigen Lösungen, sogar beim Kochen beständig, während concentrirte sich leicht unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. Letzteres tritt bei mittlerer Temperatur langsam ein, beim Erhitzen wird die Zersetzung manchmal bis zur Explosion gesteigert. Wasserstoffsperoxyd ist daher eine endothermische¹⁾ Verbindung. In Folge davon wirkt Wasserstoffsperoxyd energisch oxydirend, indem zugleich bei seiner Zersetzung in $H_2O + O$ der freiwerdende Sauerstoff in statu nascendi, vgl. pag. 47, Anm. 2, auftritt; es verwandelt das Wasserstoffsperoxyd Arsen, Chrom, Selen in die respectiven Säuren, oxydirt Schwefelmetalle zu schwefelsauren Salzen,²⁾ fällt, bei vorsichtigem Zusatz — vgl. weiter unten — aus einer Lösung von essigsaurem Blei das braune Bleidioxyd, bleicht und zerstört

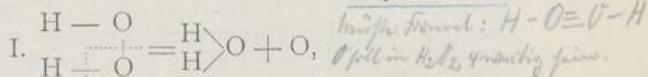
von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser bilden sich geringe Mengen Wasserstoffsperoxyd; cf. pag. 39, Anm. 1.

¹⁾ Die Wärmetönung der Bildungsgleichung des Wasserstoffsperoxydes ist negativ: $(H_2O, O) = -23.07$ Calorien; das labile Superoxyd geht daher leicht in das stabile Wasser über, und es verlaufen die Oxydationen mit dem Superoxyde daher weit energischer als mit Sauerstoff, indem bei ersteren noch 23,07 Calorien mehr entwickelt werden. — In gleicher Weise, wie Baryumsperoxyd, liefern auch Kalium-, Natrium-, Calcium-, Zinksperoxyd mit kalter Salzsäure Wasserstoffsperoxyd; andere Superoxyde dagegen, wie Blei- und Mangansperoxyd werden von verdünnter Salzsäure in der Kälte nicht angegriffen, geben also kein Wasserstoffsperoxyd. Dies führt zur Eintheilung in wahre Superoxyde: BaO_2 , u. s. f. und sogenannte Superoxyde, wie PbO_2 und MnO_2 , welche daher besser Dioxyde genannt werden; übrigens entwickeln alle diese Körper, wie auch das Wasserstoffsperoxyd, beim Kochen mit Salzsäure Chlor! — Bei der Umsetzung von Baryumsperoxyd mit kalter Salzsäure wird Wärme frei, und zwar 22 Calorien, während bei der Bildung von Wasserstoffsperoxyd aus PbO_2 und MnO_2 Wärme gebunden würde, was den erwähnten Unterschied zwischen diesen und den eigentlichen Superoxyden weiterhin erklärt.

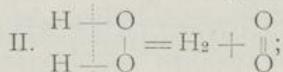
²⁾ Z. B. wird schwarzes PbS in weisses $PbSO_4$ verwandelt; daher findet das Wasserstoffsperoxyd Verwendung zum Wiederherstellen alter, zu stark nachgedunkelter Oelgemälde.

organische Farbstoffe.¹⁾ Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften wird es auch in der Medicin benützt.

Aus seiner *Constitution*, nach welcher man das Wasserstoffsperoxyd auffasst als „Dihydroxyl“,²⁾ HO—OH, erklärt sich nicht nur dessen oxydirende Wirkung:



sondern auch die Eigenschaft, dass Wasserstoffsperoxyd die wenig beständigen Oxyde von Edelmetallen, wie Silber-, Quecksilber-, Goldoxyd, sowie leicht zersetzbare höhere Oxyde, z. B. Bleidioxid, und Metallsäuren, wie Chromsäure und Uebermangansäure, zu reduciren vermag:

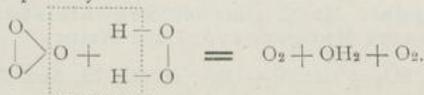


die Umsetzung I. beruht auf der Neigung des labilen Wasserstoffsperoxydes in das stabile Wasser $\text{H}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{H}$ überzugehen, die Umsetzung II. auf dem Vereinigungsbestreben der beiden Sauerstoffatome des Wasserstoffsperoxyds, zu einem Molekül Sauerstoff, $\overset{\text{H}}{\text{O}}=\overset{\text{H}}{\text{O}}$, zusammenzutreten.³⁾

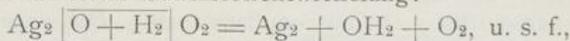
¹⁾ Die Rasenbleiche, welche früher der Wirkung des Ozons zugeschrieben wurde, beruht ebenfalls auf der Bildung und Anwesenheit von Wasserstoffsperoxyd. — Es dient dasselbe ferner zum Bleichen von Straussenfedern und zum Hellfärben dunkler Haare — goldblondes Wasserstoffsperoxyd-Haar, das zeitweilig vielen Anklang fand.

²⁾ Denkt man sich aus der Formel des Wassers, $\text{H}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{H}$, ein Wasserstoffatom weggenommen, so resultirt der einwerthige Rest, $-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{H}$, welcher Hydroxyl genannt wird. Derartige Reste sind in freiem Zustande nicht existenzfähig; unter gewissen Bedingungen können sich dieselben zu neuen Körpern vereinigen; durch Vereinigung zweier Hydroxyle entsteht z. B. das Wasserstoffsperoxyd HO—OH. — Vgl. über »Constitution« pag. 40, Anm. I.

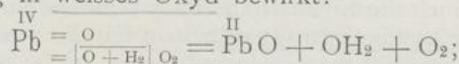
³⁾ Aus demselben Grunde setzt sich Ozon, O₃, allmählich mit Wasserstoffsperoxyd um zu Wasser und Sauerstoff:



Es wird also Silberoxyd reducirt zu Silber (Quecksilberoxyd zu Quecksilber, Goldoxyd zu Gold) und zwar unter lebhafter Sauerstoffentwicklung:



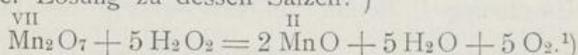
Bleidioxyd wird reducirt zu Bleioxyd, weshalb aus essigsaurem Blei das Wasserstoffsperoxyd zunächst braunes Dioxyd ausfällt, ein Ueberschuss des Reagens aber Umwandlung in weisses Oxyd bewirkt:



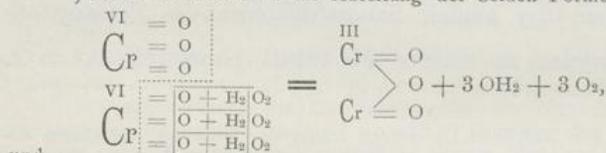
ferner reducirt Wasserstoffsperoxyd Chromsäure zu grünem Chromoxyd:



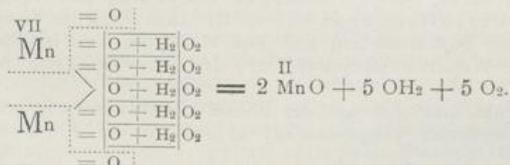
und Uebermangansäure zu Manganoxydul, resp. in saurer Lösung zu dessen Salzen:²⁾



¹⁾ Structurchemisch ist die Ableitung der beiden Formeln:

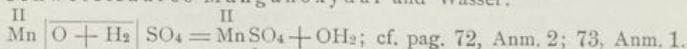


und



CrO_3 und Mn_2O_7 sind übrigens die Anhydride d. h. wasserfreien Oxyde der Chromsäure, $\text{CrO}_4\text{H}_2 = \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, und der Uebermangansäure, $\text{MnO}_4\text{H} -$ denn $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_2\text{O}_8\text{H}_2 = 2 \text{MnO}_4\text{H}$.

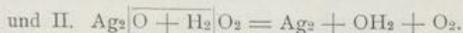
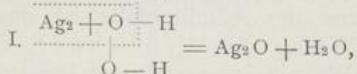
²⁾ Salze sind solche Körper, die sich aus Säure und Base unter Abspaltung von Wasser bilden; z. B. das Manganoxydul, MnO , gibt mit Schwefelsäure, H_2SO_4 , schwefelsaures Manganoxydul und Wasser:



Ausserdem zerfällt das Wasserstoffsperoxyd bei Berührung mit gewissen Körpern, wie fein vertheiltes Gold, Platin, Silber, Mangansperoxyd, Kohle u. a., leicht in Wasser und Sauerstoff, ohne dass diese Körper selbst eine Veränderung erleiden. Derartige *Vorgänge*, bei welchen eine der reagirenden Substanzen anscheinend ganz unverändert bleibt, werden „*katalytische*“ genannt.¹⁾

Wasserstoffsperoxyd wird nachgewiesen 1. durch die Bläuung von Jodkaliumstärkepapier,²⁾ welche bei Gegenwart von Eisenvitriol sofort eintritt; 2. färbt sich, wenn Eisenvitriol zugegen ist, Guajaktinctur momentan blau, Indigolösung aber wird entfärbt; 3. beim Schütteln mit Aether nimmt, nach Zusatz von Chromsäure, der Aether eine schön dunkelblaue Farbe an, die wahrscheinlich von Perchromsäure, Cr_2O_7 , herrührt: *charakteristischste Reaction auf Wasserstoffsperoxyd*. Quantitativ bestimmt man das Wasserstoffsperoxyd am einfachsten durch Titration mit Permanganat, indem man zu der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung bis zur schwachen Rosafärbung die Titerflüssigkeit zufließen lässt.³⁾

¹⁾ Meistens lassen sich die katalytischen Wirkungen durch Bildung leicht zersetzbarer Zwischenproducte erklären; so könnte man z. B. annehmen, dass bei Berührung von Wasserstoffsperoxyd mit fein vertheiltem Gold und Silber zunächst deren Oxyde sich bilden, welche dann durch H_2O_2 auf die angegebene Weise weiter zersetzt werden:



²⁾ Jodkaliumstärkepapier ist Papier, welches mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister getränkt und nachher getrocknet wurde. — Ozon färbt solches Papier, ebenso wie Guajaktinctur sofort blau, während mit Wasserstoffsperoxyd diese Reactionen langsam eintreten; nur wenn Eisenvitriol zugegen ist, bewirkt auch Wasserstoffsperoxyd sofort Blaufärbung.

³⁾ Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $2 \text{MnO}_4\text{K} + 3 \text{SO}_4\text{H}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{SO}_4\text{Mn} + \text{SO}_4\text{K}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$; es entsprechen also $5 \text{H}_2\text{O}_2 : 2 \text{MnO}_4\text{K}$; vgl. übrigens bei Mangan.

Alkalimetalle.

Weiterhin besitzen von den Elementen der I. Gruppe des periodischen Systems die Metalle der Alkalien grosse Aehnlichkeit mit einander. Sie haben ein nur geringes specifisches Gewicht — 0.59 Li, 0.97 Na, 0.86 K, 1.52 Rb, 1.85 Cs, eine silberweisse Farbe und sind weich, mit dem Messer schneidbar; sie schmelzen bei ziemlich niedriger Temperatur und verflüchtigen sich bei starkem Erhitzen. Sie oxydiren sich leicht an der Luft, so dass sie unter Petroleum¹⁾ aufbewahrt werden müssen, zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser energisch unter Bildung von Wasserstoff, sowie ihrer in Wasser leicht löslichen Hydroxyde, der Alkalien, von welchen auch die Bezeichnung »Alkalimetalle« stammt. In letzteren tritt der metallisch-basische Charakter deutlich hervor; [im Gegensatz zu den die Endglieder der Perioden bildenden Elementen Chlor, Brom, Jod von ausgesprochen metalloïdem Habitus,] sind die Hydroxyde der zu Beginn der Perioden stehenden Alkalimetalle die stärksten der bekannten Basen, und zwar steigt die Basicität mit dem Atom-Gewicht; cf. pag. 31, Anm. 3. Wie die Hydroxyde der Alkalimetalle, sind auch ihre Salze meist in Wasser löslich, was namentlich für deren Carbonate (kohlen-saure Salze) und Phosphate (phosphorsaure Salze) von Wichtigkeit ist, da die normalen²⁾ Carbonate und Phosphate aller anderen Metalle in Wasser unlöslich sind. Von den Carbonaten resp. Phosphaten der Alkalimetalle ist das Lithiumcarbonat in Wasser ziemlich schwer, das Lithiumphosphat in Wasser sehr schwer löslich, indem das Lithium als typisches Element den Metallen der alkalischen Erden, deren Carbonate und Phosphate in Wasser ganz unlöslich sind, sich nähert; cf. pag. 24.

Lithiumfarblos
Flammerscheinung
beide sind schwer
löslich.

¹⁾ Es ist zu bemerken, dass Lithium, als der leichteste aller festen Körper, auf Petroleum schwimmt.

²⁾ Normale Salze sind solche, welche aus äquivalenten Mengen Säure und Base durch Wasseraustritt sich gebildet haben; dieselben reagiren meist neutral; die normalen Salze aus schwachen Säuren und starken Basen zeigen aber schwach basische (alkalische) Reaction, die normalen Salze aus starken Säuren und schwachen Basen dagegen schwach saure Reaction; cf. pag. 73, Anm. 1.

Dem entsprechend zeigt das Lithium auch sonst ein etwas abweichendes Verhalten von den übrigen Alkalimetallen; es ist bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend weniger weich als diese, oxydirt sich noch nicht bei seiner Schmelztemperatur, 180° , und zersetzt Wasser lange nicht so heftig, als z. B. Kalium und Natrium. Im Uebrigen stehen die Löslichkeitsverhältnisse der Salze der Alkalimetalle durchaus im Einklang mit den Forderungen des periodischen Systems, denn Kalium, Rubidium, Cäsium unterscheiden sich scharf, als Elemente der paaren¹⁾ Reihen, von dem, den Elementen der unpaaren¹⁾ Reihen angehörenden Natrium durch die Schwerlöslichkeit ihrer primären Tartrate (sauren, weinsäuren Salze)²⁾ und Chlorplatinat (platinchlorwasserstoffsäuren Salze), während das primäre Natriumtartrat und Natriumplatinchlorid sich leicht in Wasser auflösen. Ferner zerfließen Kalium-, Rubidium-, Cäsiumcarbonat an feuchter Luft, wogegen Natriumcarbonat luftbeständig ist. Analog dem Natrium, erweist sich auch das Lithiumcarbonat luftbeständig und das Lithiumplatinchlorid leicht löslich in Wasser, wie überhaupt das Lithium als typisches Element speziell mit dem Natrium in seinen Eigenschaften weit mehr übereinstimmt, als mit dem Kalium, Rubidium, Cäsium; cf. pag. 27.

Lithium.

Li = 7.0.

Lithium findet sich in der Natur stets nur spärlich, ist aber sehr verbreitet und nicht allein auf das Mineralreich beschränkt. Fast alle Soolquellen enthalten Lithium, wie z. B. die Quellen von Karlsbad, Marienbad, Franzensbrunn, Baden-Baden, Wheal-Clifford; die beiden letzteren sind verhältnissmässig reich an Lithiumchlorid (0.29 resp. 0.37 g Li Cl im l.). Als Silicat [kieselsaures Salz] kommt es vor im Lepidolith oder Lithion-

¹⁾ Vgl. pag. 24 f.

²⁾ Als zweibasische Säure liefert die Weinsäure zwei Reihen von Salzen: I. normale oder secundäre und II. saure oder primäre; vgl. pag. 73, Anm. 1.

glimmer (0.6 bis 2.7 Proc.), als Phosphat im Triphylin (1.6 bis 3.7 Proc.) und als Fluorid im Amblygonit (3.3 bis 4.7 Proc.), aus welchem jetzt beinahe ausschliesslich die Lithium-Verbindungen dargestellt werden. Viele Pflanzen enthalten Lithium, wesshalb es im thierischen Organismus — so konnte in der Milch, dem Blute und Fleisch Lithium spectroscopisch¹⁾ nachgewiesen werden — und auch in Pflanzenaschen, u. a. von Tabak, Runkel-

¹⁾ Der Haupttheil eines Spectralapparates oder Spectroskopes besteht aus einem Flintglasprisma. Auf dieses fällt durch einen engen Spalt des Collimatorrohres das Licht der gefärbten Flamme, welches durch das Prisma gebrochen wird; an der Austrittsstelle des gebrochenen Lichtes aus dem Prisma ist ein auf »Unendlich« eingestelltes Fernrohr angebracht, durch welches man das entstandene Spectrum beobachtet; das Collimatorrohr (Spaltrohr) enthält übrigens in seinem Innern eine Linse, welche den aus der gefärbten Flamme kommenden Lichtstrahlen eine parallele Richtung ertheilt. Um die Lage einer Linie zu fixiren, ist an dem Spectroskop noch ein Scalenrohr angebracht, dessen Millimeterscala, die vermittelt einer kleinen leuchtenden Gasflamme erhellt werden kann, durch das Prisma in das Fernrohr reflectirt wird. Als festen Punkt der Scala nahm Bunsen den Scalentheil 50 und liess diesen mit der intensiven gelben Natriumlinie zusammenfallen. Ein genaues Messen der Lage einer Spectrallinie gestattet ein Apparat, dessen mit einem Fadenkreuz versehenes Fernrohr eine Messtrommel nebst verschiebbarer Noniustheilung besitzt. Betrachtet man nun das Licht, welches ein Körper bei Weissgluth ausstrahlt, durch das Spectroskop, so zeigt es sich, dass hierbei alle festen und flüssigen Körper das gleiche ununterbrochene (continuirliche) Spectrum liefern, welches sich über »Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo bis Violett« erstreckt. Ganz anders verhalten sich aber glühende Gase: Diese geben ein gebrochenes (discontinuirliches) Spectrum, welches aus einzelnen mehr oder weniger zahlreichen hellen Linien von ganz bestimmter, mit Erhöhung der Temperatur sich nicht ändernder Lage besteht. An der Lage einer Linie lassen sich daher die Elemente erkennen, wenn man ihre bei hoher Temperatur flüchtigen Verbindungen (Chloride) in die nicht leuchtende Flamme eines Bunsen-Brenners bringt und die entstandene gefärbte Flamme mittelst des Spectroskops beobachtet: Spectralanalyse. So strahlt glühender Natriumdampf nur gelbes Licht aus, das im gewöhnlichen Spectroskop eine intensiv gelbe Linie ergibt; eigentlich sind es zwei gelbe Linien, die aber so nahe bei einander liegen, dass sie nur in besonderen Apparaten mit grosser Streuung der Prismen sichtbar werden. — Die Spectralanalyse wurde zuerst von Bunsen und Kirchhoff mit wissenschaftlicher Schärfe begründet und ihre dabei aufgewandte mühsame Arbeit belohnte sich sehr bald durch die Entdeckung zweier neuen Metalle, des Cäsiums und Rubidiums, im Jahre 1860.

rüben, Cacao, Cafe, Thee, angetroffen wird. Das metallische Lithium bildet, aus dem Chlorlithium elektrolitisch abgeschieden, ein weiches, silberweisses Metall vom Schmelzpunkt 180° und dem specifischen Gewicht 0.59, das an der Luft mit intensivem Lichte verbrennt.

Lithiumchlorid, Chlorlithium, CLi , krystallisirt wasserfrei in Octaëdern, zerfliesst an der Luft und ist in Alkohol leicht löslich, analog dem Chlorcalcium, während die übrigen Alkalichloride in absolutem Alkohol schwer löslich sind; vgl. Chlorbaryum. Das Lithiumplatinchlorid hat, gleich dem Natriumsalz, die Formel $\text{PtCl}_6\text{Li}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; cf. pag. 65.

Das in Wasser schwer lösliche **Lithiumcarbonat**, kohlen saure Lithium [Lithium carbonicum], CO_3Li_2 , ist officinell; es wird dargestellt durch Kochen einer concentrirten Lösung von Lithiumchlorid mit einer Lösung von kohlen saurem Ammonium in Ammoniakflüssigkeit, wodurch es als weisses, körniges Pulver gefällt wird; es dient, wie die lithionhaltigen Mineralwässer, als Mittel gegen Gicht und Rheuma.¹⁾

Das noch schwerer lösliche **Lithiumphosphat**, phosphorsaure Lithium, PO_4Li_3 , wird öfters zur quantitativen Bestimmung des Lithiums benützt.

Alle flüchtigen Lithiumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme eines Bunsen-Brenners prachtvoll roth; das Spectrum dieser rothen Flamme besteht aus einer sehr glänzenden rothen Linie, Li_α , und einer schwachen gelben Linie, Li_β ; spectroscopisch lassen sich noch weniger als $\frac{9}{1000000}$ mg CO_3Li_2 deutlich erkennen.

Auch die zu den Elementen der paaren Reihen gehörenden Metalle Kalium, Rubidium, Cäsium kommen in der Natur sehr verbreitet vor, letztere zwar immer nur in geringen, Kalium dagegen in bedeutenden Mengen.

¹⁾ Häufig rührt die Gicht her von einer Abscheidung der sehr schwer löslichen Harnsäure (siehe »Organische Chemie«) in den Gelenken u. s. f.; da nun harnsaures Lithium verhältnissmässig leicht löslich ist, sucht man durch innerlichen Gebrauch von Lithiumverbindungen die Harnsäure aus dem Körper zu entfernen.

Kalium.

K = 39.0.

Das Kalium bildet einen Bestandtheil vieler Silicate, wie Orthoklas (Feldspath), Kaliglimmer u. s. w.; als Sylvin, ClK , und Carnallit, $\text{ClK} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, findet es sich in Salzlagern, letzterer in mächtigen Massen in Stassfurt bei Magdeburg. Die sogenannten Stassfurter Abraumsalze enthalten neben Carnallit hauptsächlich noch Kainit, $\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Im Meerwasser,¹⁾ im »Toten Meer«, in Soolen und Quellen finden sich Kaliumverbindungen, die auch der fruchtbare Ackerboden enthält. In diesen gelangen die Kaliumsalze durch Verwittern kaliumhaltiger Gesteine und aus der Ackerkrume gehen die Kaliumsalze über in die Pflanzen, welche ohne Kaliumzufuhr nicht gedeihen könnten. Die Pflanzen enthalten vorzugsweise das Kalium gebunden an organische Säuren, wesshalb beim Einäschern derselben Kaliumcarbonat zurückbleibt. Im Thierkörper sind Kaliumphosphat, Kaliumchlorid u. a. vorhanden, besonders reichlich finden sich Kaliumsalze in den Blutkörperchen, den Eiern, in der Milch und im Fleische, welches fast ganz frei ist von Natriumverbindungen. Sehr reich an Kaliumsalzen ist der Schweiss der Schafwolle.

Das metallische Kalium erhielt zuerst Davy 1807 durch Elektrolyse von Aetzkali,²⁾ jetzt wird es dargestellt durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Kaliumcarbonat mit Kohle³⁾ in einer schmiedeeisernen Retorte bis zur Weissgluth, wobei man die

¹⁾ Die Verdunstung des Meerwassers in flachen Buchten, die schliesslich vom Ocean vollständig abgeschnitten waren, lieferten die Salzlager. Wie in Stassfurt finden sich auch in Kalucz (Galizien) Kalisalzlager. In letzterem kommt Kainit vor.

²⁾ Im Kleinen kann man Kalium auch darstellen durch Elektrolyse von geschmolzenem Cyankalium oder durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von 2 Mol. Chlorkalium und 1 Mol. Chlorcalcium.

³⁾ Ein derartiges inniges Gemenge von Kohle mit kohlen-saurem Kalium erhält man durch Verglühen von rohem Weinstein; cf. pag. 76, Anm. 1.

Dämpfe in einer als Vorlage dienenden länglichen, flachen Büchse condensirt und die Vorlage, sobald sie mit Kalium angefüllt ist, in ein Gefäß mit Petroleum eintaucht; das rohe Kalium wird dann durch Destillation gereinigt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Kalium ist ein silberweisses, glänzendes Metall vom specifischen Gewicht 0.875 (13°), das sich an der Luft leicht oxydirt. Bei 0° ist es spröde, bei 15° wird es wachsw weich und bei 62.5° schmilzt es zu einer Quecksilber-ähnlichen Flüssigkeit; Bunsen. Es krystallisirt in quadratischen Octaëdern und verwandelt sich gegen 667° in einen grünen Dampf. Auf Wasser geworfen, zersetzt es das Wasser so energisch, dass der entwickelte Wasserstoff sich entzündet und mit violetter Flamme, der Farbe des glühenden Kaliumdampfes, verbrennt; zuletzt bleibt ein rothglühendes Kügelchen von Aetzkali, das auf dem Wasser rotirt und sich plötzlich unter Explosion im Wasser auflöst:



und $\text{K}_2\text{O} + \text{OH}_2 = 2\text{K}-\text{OH}$; cf. pag. 39. f.

Mit Chlor, Brom, Jod verbindet sich Kalium unter Feuererscheinung und oft unter Explosion, mit Schwefel und Phosphor bei gelindem Erwärmen. Wegen seiner reducirenden Eigenschaften wurde es früher häufig benützt zur Darstellung des Bors und Siliciums aus deren Oxyden, des Magnesiums und Aluminiums aus deren Chloriden; jetzt wendet man aber meist das viel billigere Natrium an Stelle von Kalium an.

Zwischen 300 bis 400° nimmt Kalium 126 Raumeile Wasserstoff auf, indem sich Kaliumwasserstoff, *Kaliumhydrogenid*, K_2H , bildet, eine glänzende, spröde,

¹⁾ Bei der Darstellung des Kaliums bildet sich häufig schwarzes Kohlenoxydkalium, welches sehr explosiv ist, was die Kaliumdarstellung zu einer gefährlichen Operation macht. Die Zusammensetzung des Kohlenoxydkaliums ist $(\text{COK})_n$, wahrscheinlich ist es aber $(\text{COK})_6$, Hexaoxybenzolkalium, $\text{C}_6(\text{OK})_6$.

dabei muss das verdampfende Wasser ersetzt werden, weil sonst die umgekehrte Reaction¹⁾ eintritt. Sobald der gebildete kohlen saure Kalk, CO_3Ca , sich abgesetzt hat, wird die klare Flüssigkeit abgezogen, in einer Silberschale, die von schmelzendem Aetzkali nicht angegriffen wird, eingedampft, geschmolzen und in Formen aus Silberblech gegossen. Gewöhnlich erhält man es so in Stangen: Kalium hydricum fusum, [Kalium causticum fusum], Lapis causticus in bacillis.²⁾ Reines Aetzkali ist ein harter, spröder, weisser Körper von strahligem Gefüge, schmilzt unterhalb des Rothglühens zu einer wasserhellen, öligen Flüssigkeit und verflüchtigt sich unzersetzt bei starker Rothgluth. Es ist sehr wichtig, dass beim Erhitzen von K-OH eine Wasserabspaltung nicht stattfindet, eine Eigenschaft, die die Hydroxyde der Alkalimetalle in charakteristischer Weise von den Hydroxyden der übrigen Metalle unterscheidet, welche letztere beim Erhitzen mehr oder weniger leicht wasserfrei werden.³⁾ Aetzkali löst sich leicht in Alkohol, alkoholisches Kali, Tinctura kalina, in Wasser unter Erwärmen⁴⁾ zu einer Lösung, die Kalilauge genannt wird; die officinelle Kalilauge [Liquor Kalii caustici] enthält 15 Procent

¹⁾ Denn eine concentrirte Lösung von Aetzkali zersetzt kohlen sauren Kalk: $\text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{KOH} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2\text{K}_2$.

²⁾ Wenn, wie gewöhnlich, das zur Darstellung benützte Kaliumcarbonat nicht chemisch rein war, so gehen dessen Verunreinigungen in das Aetzkali über. Letzteres reinigt man durch Auflösen in reinem Alkohol, Filtriren von den ungelösten Beimengungen, und Abdampfen in einer Silberschale: Kalium causticum alcohole depuratum. Chemisch reines Aetzkali erhält man auch durch Umsetzung von Kaliumsulfat mit Aetzbaryt, durch Schmelzen von Salpeter mit Kupfer und Auslaugen der Schmelze mit Wasser, sowie durch Auflösen von Kaliummetall in destillirtem Wasser.

³⁾ Nur das Baryumhydroxyd, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, gleicht in dieser Hinsicht den Alkalihydroxyden; siehe bei Baryum.

⁴⁾ Wegen Bildung des Hydrates, $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches aus einer heiss concentrirten Lösung in Rhomboëdern auskrystallisirt. — Das Wasser in der Verbindung, $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wird, wie auch bei anderen krystallisirten und wasserhaltigen Körpern, **Krystallwasser** genannt. Eine Structurformel für derartige Verbindungen mit Krystallwasser lässt sich zur Zeit nicht aufstellen, weshalb sie auch zu den sogenannten molekularen Verbindungen (Additionsproducten) gerechnet werden.

KOH. Kalilauge schmeckt sehr ätzend, greift die Haut und andere thierische, sowie pflanzliche Stoffe an.¹⁾

Aetzkali zerfliesst an der Luft und nimmt zugleich, wie jede starke Base,²⁾ energisch Kohlensäure (Kohlendioxyd) aus der Luft auf, wobei kohlen-saures Kalium entsteht. Das Aetzkali ist eine der stärksten Basen und neutralisirt auch die stärksten Säuren³⁾

¹⁾ Concentrirte Kalilauge lässt sich daher nicht durch Papier filtriren; starke Kalilauge wird, ebenso wie festes Aetzkali benützt zur Absorption von Kohlendioxyd, CO₂, in der chemischen Analyse. Da festes Aetzkali Wasser begierig anzieht, gebraucht man es auch als Trockenmittel für gewisse Gase und Flüssigkeiten. In der Chirurgie findet es Verwendung als »Aetzmittel« und in grosser Menge in der Seifensiederei zur Herstellung der Schmierseifen.

²⁾ Die wichtigste Eigenschaft der basischen Oxyde ist, dass sie sich mit Säuren unter Austritt von Wasser zu Salzen vereinigen. Sie können aufgefasst werden als Wasser, dessen Wasserstoff durch Metallatome ersetzt wurde: H — O — H

und $\overset{\text{I}}{\text{K}} - \text{O} - \overset{\text{I}}{\text{K}}$; $\overset{\text{I}}{\text{H}_2} \text{O}$ und $\overset{\text{II}}{\text{Ca}} \text{O}$ — das zweierthige Calcium

ersetzt (substituirt) natürlich zwei einwerthige H-Atome u. s. f. Wird jeweils nur ein H-Atom des Wassers durch Metallatome ersetzt

so hat man die Hydroxyde: H—OH und $\overset{\text{I}}{\text{K}} - \text{OH}$, $\overset{\text{I}}{\text{H}} - \text{OH}$ und $\overset{\text{II}}{\text{H}} - \text{OH}$ und

$\overset{\text{I}}{\text{Ca}} - \text{OH}$ u. s. f. Die in Wasser löslichen basischen Hydroxyde

besitzen eine alkalische Reaction, d. h. sie färben rothes Lackmuspapier blau und gelbes Curcumpapier braun; cf. pag. 58, Anm. 3. Am leichtesten lösen sich in Wasser die »Alkali« genannten Hydroxyde der Alkalimetalle, weniger leicht die Hydroxyde der Metalle der alkalischen Erden, während die andern Metallhydroxyde in Wasser so gut wie unlöslich sind, mit Ausnahme des Thalliumhydroxyds, Tl—OH, welches in Wasser leicht löslich ist, und der Hydroxyde von Magnesium, Blei, Silber, die sich nur spurenweise in Wasser auflösen.

³⁾ Die sauren Oxyde vereinigen sich mit Wasser zu Säuren, welche blaues Lackmuspapier röthen; cf. pag. 58, Anm. 3; z. B.

Schwefelsäureanhydrid, $\overset{\text{VI}}{\text{SO}_2} + \overset{\text{VI}}{\text{OH}_2} = \overset{\text{VI}}{\text{SO}_4\text{H}_2}$, Schwefelsäure. Die moderne Chemie definirt die Säuren als solche Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Metallatome ersetzt werden können. Naturgemäss substituirt ein einwerthiges Metallatom je ein H-Atom, ein zweierthiges Metallatom je zwei H-Atome, ein dreierthiges Metallatom je drei H-Atome u. s. w. Man unterscheidet Wasserstoffsäuren, d. h. Säuren, die keinen

vollständig. Bei derartigen Neutralisationen bilden sich stets Salze;¹⁾ z. B. erhält man **Kaliumchlorid**, **Chlorkalium**, ClK, Kalium chloratum durch Neutralisieren von Kalilauge mit Salzsäure:



Sauerstoff enthalten, wie Chlorwasserstoff, ClH, Bromwasserstoff, BrH, und Jodwasserstoff, JH, und Sauerstoffsäuren oder Oxyssäuren. Je nachdem nun in einer Säure 1, 2, 3... H-Atome durch 1, 2, 3... einwerthige Metallatome ersetzbar sind, nennt man die Säuren ein-, zwei-, drei- und mehrbasisch. Bei den Sauerstoffsäuren wird die Anzahl der ersetzbaren H-Atome angezeigt durch die in der Säure vorhandenen Hydroxylgruppen: Salpetersäure, $\text{NO}_3\text{H} = \text{NO}_2(\text{OH})$, ist einbasisch, Schwefelsäure, $\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_2(\text{OH})_2$, ist zweibasisch, Phosphorsäure, $\text{PO}_4\text{H}_3 = \text{PO}(\text{OH})_3$, ist dreibasisch u. s. f. ClH, BrH und JH sind selbstverständlich einbasisch.

¹⁾ Die Salze werden gewöhnlich abgeleitet von den Säuren, d. h. sie sind Säuren, deren Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metallatome ersetzt ist, z. B. Cl—H, Salzsäure und Cl—K, Chlorkalium; NO_3H , Salpetersäure und NO_3K , salpetersaures Kalium u. s. w. Sind in einer Säure alle disponiblen H-Atome durch Metallatome ersetzt, so hat man die normalen Salze, wie ClK, SO_4K_2 , PO_4K_3 ; da die normalen Salze meist neutral reagiren, werden sie auch neutrale Salze genannt, letztere Bezeichnung ist jedoch nicht ganz zutreffend, da es auch normale Salze mit alkalischer und normale Salze mit saurer Reaction gibt; cf. pag. 64, Anm. 2. — Einbasische Säuren geben, da sie nur ein disponibles H-Atom enthalten, auch nur eine Reihe von Salzen:

I	I	I	II	III
ClK,	ClNa,	ClLi,	Cl ₂ Ca,	Cl ₃ Al u. s. f.,

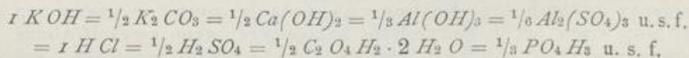
mehrbasische Säuren dagegen mehrere Reihen von Salzen; und zwar liefern zweibasische Säuren je zwei Reihen von Salzen, je nachdem ein H-Atom oder alle beide H-Atome substituirt sind; die ersteren nennt man primäre oder saure Salze, z. B. SO_4KH , saures schwefelsaures Kalium; die letzteren secundäre oder normale Salze, SO_4K_2 , schwefelsaures Kalium; dreibasische Säuren ergeben demnach drei Reihen von Salzen: primäre, wenn ein H-Atom ersetzt ist, z. B. PO_4KH_2 , secundäre, wenn zwei H-Atome ersetzt sind, z. B. $\text{PO}_4\text{K}_2\text{H}$, und tertiäre (normale), wenn alle drei H-Atome ersetzt sind, z. B. PO_4K_3 u. s. f.

²⁾ Auf dieser Gleichung beruhen auch die Titrirmethoden der „**Acidimetrie** und **Alkalimetrie**“. Der Endpunkt einer Titration wird in diesem Falle erkannt durch den Farbumschlag, welchen ein als »Indicator« dienender, der zu titirenden Flüssigkeit zugesetzter Farbstoff erleidet. **Indicatoren** sind: Lackmustinctur, welche von Säuren roth, von Alkalien blau gefärbt wird;

wird die entstandene Lösung eingedampft, dann hinterbleiben die glasglänzenden, würfelförmigen Krystalle des Chlorkaliums (spec. Gew. 1.9), welche farblos und

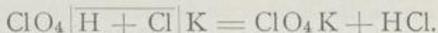
Methylorange (siehe organische Chemie) wird durch Säuren rosenroth — Kohlensäure, Oxalsäure u. s. f. verändern jedoch Methylorange nicht — durch Basen gelb, Cochenilletinctur durch Säuren gelb, durch Alkalien violettroth gefärbt — auch auf Cochenilletinctur wirkt Kohlensäure nicht ein; Phenolphthalein (siehe organische Chemie) bleibt von Säuren unverändert und wird durch Alkalien schön purpurroth. Lackmüstinctur kann allgemeine Anwendung finden, man muss aber Alkalicarbonate kochend titriren, weil sonst die gelöste Kohlensäure die Lackmüstinctur weinroth färbt und dadurch einen Farbenumschlag vor dem wirklichen Eintritt der Neutralisation hervorruft. Methylorange und Cochenilletinctur sind sowohl für Alkalien als Alkalicarbonate ohne Weiteres brauchbar; Phenolphthalein benützt man am besten zur Titration von Säuren mit Alkalien, wobei der Umschlag von farblos in purpurroth sehr charakteristisch ist; für Ammoniak ist Phenolphthalein kaum zu empfehlen, weil letzteres mit Ammoniak an und für sich eine farblose Verbindung eingeht. Zum Titriren benützt man stets Lösungen von bekanntem Gehalt; damit nun ein ccm der einen Lösung, z. B. des Alkalis, direct übereinstimmt mit einem ccm der andern Lösung, z. B. der Säure, so dass sich 1 ccm Alkali und 1 ccm Säure unter allen Umständen neutralisiren, löst man die Aequivalentgewichte der Substanzen in Grammen zu einem Liter auf. Eine derartige Lösung heisst Normal-Lösung im Gegensatz zu den empirischen Lösungen mit beliebigem, aber auch genau bekanntem Gehalte. Eine **Normal-Lösung** ist also derart beschaffen, dass sie das Aequivalentgewicht einer Substanz in Grammen zum

Liter gelöst enthält. Wie nun $\overset{\text{I}}{1}$ H äquivalent ist $\frac{1}{2}$ O, $\frac{1}{3}$ N, $\frac{1}{4}$ Sn, so sind natürlich nur einsäurige Basen und einbasische Säuren direct äquivalent; bei einer zweisäurigen Base oder zweibasischen Säure ist das Aequivalent-Gewicht daher gleich dem halben Molekular-Gewicht, bei einer dreisäurigen Base resp. dreibasischen Säure das Aequivalent-Gewicht gleich dem dritten Theil des Molekular-Gewichtes: *Aequivalent sind*



Man verwendet bei den Titrationen nur ausnahmsweise $\frac{1}{1}$ - oder $\frac{1}{2}$ -Normallösungen, sondern gewöhnlich $\frac{1}{10}$ -Normallösungen, welche den zehnten Theil des Aequivalent-Gewichtes in g zum Liter gelöst enthalten. Für die Alkalimetrie und Acidimetrie benützt man als »Urtitersubstanz« am besten $\frac{1}{2}$ -Normal-Oxalsäure, indem man das halbe Aequivalent-Gewicht der chemisch reinen (womöglich selbst gereinigten) und krystallisirten Oxalsäure =

durchsichtig sind und rein salzig schmecken.¹⁾ Die Würfel des Chlorkaliums enthalten, wie viele ohne Krystallwasser krystallisierende Salze, Spuren von Wasser mechanisch eingeschlossen, weshalb sie beim Erhitzen verknistern (decrepitiren): »Decrepitationswasser«. Chlorkalium schmilzt bei 738° und verflüchtigt sich ziemlich leicht bei starker Rothgluth. Am Platindraht in die nichtleuchtende Flamme des Bunsen-Brenners gebracht, färbt es diese, wie alle Kaliumverbindungen, violett;²⁾ im Spectroskop ergibt die Kaliumflamme eine rothe Linie, K_{α} , und eine violette Linie, K_{β} . Die concentrirte wässrige Lösung des Chlorkaliums wird durch Ueberchlorsäure, ClO_4H , gefällt; es entsteht ein weisser krystalliner Niederschlag von **überchlorsaurem Kalium**, Kaliumperchlorat, ClO_4K , (siehe auch bei Chlor), welcher in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich ist:



Mit Weinsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2$,³⁾ entsteht ein weisser

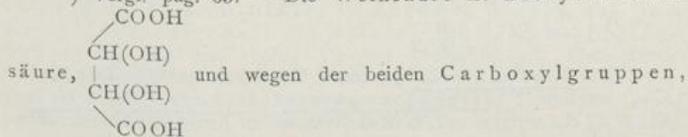
$$\frac{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{4} = \frac{24+64+2+36}{4} = \frac{126}{4} = 31.5 \text{ Gramm zum}$$

Liter auflöst. Durch fünffache Verdünnung dieser hat man dann stets $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure zum Gebrauche fertig. Mit der $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure stellt man hierauf die $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge, mit letzterer die $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure, die $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure u. s. w. ein.

¹⁾ Naturgemäss zeigt daher die Lösung von Chlorkalium in Wasser neutrale Reaction. — Im Grossen wird Chlorkalium hauptsächlich aus dem Stassfurter Carnallit dargestellt und dient dann weiterhin zur Herstellung von CO_2K_2 , Potasche, nach dem Leblanc-Verfahren.

²⁾ Um die violette Kaliumflamme neben der gelben, die erstere verdeckenden Natriumflamme zu erkennen, betrachtet man die Flamme durch ein blaues Glas von genügender Dicke, welches nur die blauen und violetten Lichtstrahlen hindurchlässt, die gelben aber vollkommen absorbiert.

³⁾ Vergl. pag. 65. — Die Weinsäure ist Dioxybernstein-

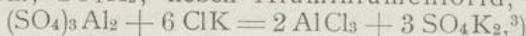


— COOH , eine zweibasische Säure; cf. organische Chemie.

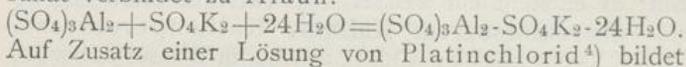
krystalliner Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium, primärem Kaliumtartrat, *Weinstein*, [Tartarus depuratus],¹⁾ $C_4H_4O_6KH$, der sich in Wasser schwer, in Alkohol nicht löst:



Schwefelsaures Aluminium, $(SO_4)_3Al_2$ (siehe dieses) liefert einen weissen krystallinen Niederschlag von **Alaun**, $(SO_4)_3Al_2 \cdot SO_4K_2 \cdot 24 H_2O$,²⁾ der beim Kochen der Flüssigkeit in Lösung geht, beim Erkalten sich wieder ausscheidet; es entsteht zunächst schwefelsaures Kalium, SO_4K_2 , neben Aluminiumchlorid, $AlCl_3$:



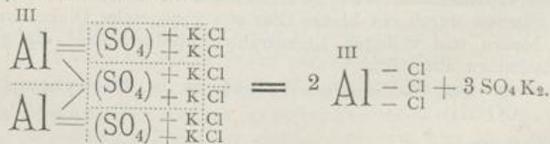
welches sich dann mit dem noch vorhandenen Aluminiumsulfat verbindet zu Alaun:



¹⁾ Weinstein löst sich in Sodalösung, CO_3Na_2 , unter Aufbrausen, CO_2 , zu Seignette-Salz, **weinsaurem Kalium-Natrium**, $C_4H_4O_6KNa$, [Tartarus natronatus]: $2 C_4H_4O_6KH + CO_3Na_2 = 2 C_4H_4O_6KNa + CO_2 + H_2O$; beim Glühen hinterbleibt ein Rückstand, bestehend aus Kohle und kohlensaurem Kalium-Natrium, CO_3KNa , welches letztere zum »Aufschliessen« unlöslicher Verbindungen, wie Silicate, dient: $C_4H_4O_6KNa$ (geglüht) = $CO_3KNa + 2 C + CO + 2 H_2O$. Weinstein aber ergibt beim Glühen ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kalium, CO_3K_2 , das einerseits zur Darstellung des Kaliums, cf, pag. 68, andererseits zur Herstellung reiner Potasche, siehe weiter unten, benützt wird: $2 C_4H_4O_6KH$ (geglüht) = $CO_3K_2 + 3 C + 4 CO + 5 H_2O$.

²⁾ Die Alaune, $(SO_4)_3R_2 \cdot SO_4M_2 \cdot 24 H_2O$, sind Doppelsalze der schwefelsauren Alkalien mit den Sulfaten von dreiwertigen Elementen, wie Al, Cr, Fe, Mn; siehe bei Aluminium.

³⁾ Structurchemisch:



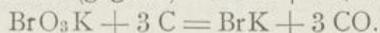
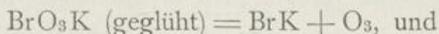
⁴⁾ Die Platinchlorid genannte Flüssigkeit enthält aber kein $PtCl_4$, sondern Platinchlorwasserstoffsäure, $PtCl_6H_2 = PtCl_4 \cdot 2 ClH$, welche mit 6 Mol. Wasser in braunrothen, sehr zerfliesslichen Prismen krystallisirt.

sich ein gelber, krystalliner Niederschlag von **Kaliumplatinchlorid**, platinchlorwasserstoffsaurem Kalium, PtCl_6K_2 , cf. pag. 65, welcher in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht sich löst und daraus in röthlich gelben Octaëdern krystallisirt:



Da Kaliumplatinchlorid in Alkohol ganz unlöslich ist, und die entsprechende Natriumverbindung, $\text{PtCl}_6\text{Na}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, in Alkohol sehr leicht sich auflöst, so bildet dieser Körper den sichersten Nachweis des Kaliums auf nassem Wege¹⁾ und dient zugleich zur quantitativen Trennung des letzteren vom Natrium.²⁾

Durch Auflösen von Brom (siehe dieses) in Kalilauge, Eindampfen der Lösung und Glühen des aus Bromkalium, sowie bromsaurem Kalium bestehenden Rückstandes für sich oder mit Kohle erhält man **Kaliumbromid**, Bromkalium, BrK , [Kalium bromatum]; beim Glühen wird nämlich das bromsaure Kalium zersetzt in Bromkalium und Sauerstoff:



Die geglühte Salzmasse wird ausgelaugt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das, wie Chlorkalium, in Würfeln krystallisirende Bromkalium schmeckt stechend salzig, schmilzt bei 703° und verflüchtigt sich bei Weissgluth; es ist ein werthvolles Arzneimittel, das namentlich bei Nervenleiden (entweder allein oder mit gleichen Theilen Bromnatrium und Bromammonium) gegeben wird.

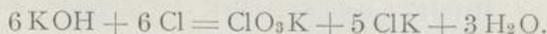
¹⁾ Viel empfindlicher als dieser Nachweis des Kaliums ist natürlich die Flammenreaction, lassen sich doch mit dem Spectroskop noch $\frac{1}{1000}$ mg chloresaures Kalium erkennen.

²⁾ Die Löslichkeit des tiefrothen Natriumplatinchlorides, $\text{PtCl}_6\text{Na}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, in Alkohol beruht auf dem Krystallwassergehalt des Salzes. Bei der quantitativen Trennung darf man daher die mit überschüssigem Platinchlorid versetzte Lösung von KCl und NaCl nur bis zur syrupösen Consistenz eindampfen, denn auch das wasserfreie Natriumplatinchlorid ist in Alkohol unlöslich; bei der Trennung findet am besten 80-procentiger Alkohol Verwendung.

Fischer 7.65.

Auf ähnliche Weise, wie das Bromid aus Brom, stellt man **Kaliumjodid**, Jodkalium, JK, [Kalium jodatum] dar¹⁾ aus Jod und Kalilauge. Auch Jodkalium krystallisirt in Würfeln, welche selten durchsichtig sind, schmilzt bei 639° und verdampft leicht bei stärkerem Erhitzen. In der Medicin findet es vielfach, äusserlich und innerlich, Anwendung, vorzüglich bei scrophulösen und syphilitischen Krankheiten. — Eine wässerige Lösung von Jodkalium löst Jod auf, indem die Löslichkeit des Jodes verursacht wird durch die Bildung von Kaliumtrijodid, J₃K.²⁾ welches sich aus einer mit Jod gesättigten concentrirten Lösung von Jodkalium in Form fast schwarzer, langer Nadeln vom Schmelzpunkt 45° abscheidet.

Wenn man Chlor (siehe dieses) in heisse, concentrirte Kalilauge³⁾ einleitet, so bildet sich **Kaliumchlorat**, chlorsaures Kalium, ClO₃K, [Kaliumchloricum], neben Chlorkalium, welches letztere beim Abkühlen in Lösung bleibt, während das schwer lösliche chlorsaure Kalium sich krystallinisch abscheidet:



¹⁾ Jodkalium wird auch dargestellt, indem man Eisenpulver mit Jod und Wasser verreibt, das entstandene Eisenjodür, FeJ₂, welches übrigens stets noch überschüssiges Jod in Lösung hält, hierauf durch Kochen mit Potasche, CO₃K₂, umsetzt zu löslichem Jodkalium und unlöslichem Fe₃O₄ · H₂O, Aethiops martialis; vgl. bei Eisen.

²⁾ Dieser von Johnson entdeckte Körper besitzt erneutes Interesse, weil vor kurzer Zeit Wells die analogen Cäsium- und Rubidiumverbindungen, J₃Cs und J₃Rb, sowie gemischte Trihalogenide der Alkalimetalle dargestellt hat.

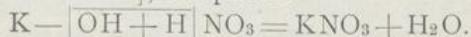
³⁾ Bei der Einwirkung von Chlor auf kalte Kalilauge verläuft aber die Reaction nach der Gleichung: 2 KOH + 2 Cl = ClOK + ClK + H₂O, d. h. es entsteht, neben Chlorkalium, **Kaliumhypochlorit**, unterchlorigsaures Kalium, ClOK, welches nicht in reinem Zustande dargestellt werden kann. In der Bleicherei benützt man seine Lösung unter dem Namen »Eau de Javelle«, Liquor Kalii hypochlorosi. — Die Thatsache, dass man beim Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge chlorsaures Kalium erhält, legt den Gedanken nahe, dass letzteres seine Bildung einer Umlagerung von ClOK verdankt. In Wirklichkeit findet eine solche beim Kochen der Lösung des ClOK auch statt: 3 ClOK = ClO₃K + 2 ClK; vgl. übrigens bei Chlor.

Da aber hierbei nur ein Fünftel des Kaliums als chlor-saures Kalium erhalten wird, sättigt man im Grossen Kalkmilch, die 20 Procent gelöschten Kalk (siehe Calcium) enthält, mit Chlor, dampft alsdann mit der nöthigen Menge Chlorkalium bis zum specifischen Gewicht 1.13 ein und lässt krystallisiren; es setzt sich nämlich das beim Eindampfen entstandene¹⁾ chloresure Calcium, $(\text{ClO}_3)_2\text{Ca}$, mit dem Chlorkalium um, zu schwer löslichem chloresurem Kalium und sehr leicht löslichem Chlorcalcium, CaCl_2 .



Das chloresure Kalium krystallisirt in wasserhellen, glasglänzenden, monoklinen Blättchen oder Tafeln; es schmeckt schwach salzig, kühlend, schmilzt bei 334° ohne Zersetzung und beginnt von 352° ab unter Sauerstoffentwicklung sich zu zersetzen.²⁾ 100 Theile Wasser von 15° lösen 6 Theile des Salzes. Dasselbe wird in der Medicin meist in Form von Gurgelwasser bei Entzündungen der Mund- und Rachenhöhle benutzt.

Neutralisiren von Kalilauge mit Salpetersäure ergibt **Kaliumnitrat**, salpetersaures Kalium, NO_3K , [Kalium nitricum], Salpeter:



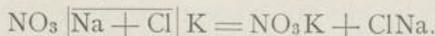
In der Technik gewinnt man den Salpeter³⁾ durch Um-

¹⁾ Auch hier bildet sich beim Sättigen der Kalkmilch mit Chlor zunächst unterchlorigsures Calcium, das beim Eindampfen der Flüssigkeit in chloresures Calcium verwandelt wird: $2 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 4 \text{Cl} = (\text{ClO}_3)_2\text{Ca} + \text{Cl}_2\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O}$ und $3 (\text{ClO}_3)_2\text{Ca}$ (erhitzt) $= (\text{ClO}_3)_2\text{Ca} + 2 \text{Cl}_2\text{Ca}$.

²⁾ Vgl. bei Sauerstoff und Chlor.

³⁾ Im Ackerboden bildet sich Salpeter in Folge der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, indem durch die Lebensthätigkeit von Bacterien das entstehende Ammoniak zu salpetriger und schliesslich zu Salpetersäure oxydirt wird, welche sich mit dem Kalium des Bodens (aus dem verwitternden Feldspath u. a.) verbindet zu salpetersaurem Kalium; der an Mauern von Abritten und Viehställen auswitternde »Mauersalpeter«, der seine Bildung dem gleichen Prozesse verdankt, ist salpetersaures Calcium, $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$. In Ostindien benützt man daher zur Gewinnung des Rohsalpeters die Erde in der Nähe von Wohnungen, welche Erde den Harn der Bewohner und des Viehes, aber sonst keine anderen organischen Substanzen aufgenommen hat. Ferner mischt man in den

Konversionsalpeter. setzung des billigen Natronsalpeters (Chilisalpeters, siehe bei Natrium) mit Chlorkalium:



Zu diesem Zweck löst man gleiche Moleküle der beiden Salze in kochendem Wasser, concentrirt die Lösung bis zum specifischen Gewicht 1.5, wobei Chlornatrium (Kochsalz) ausfällt; nach dem Entfernen des Kochsalzes wird die klare Lösung fortwährend umgerührt, um dadurch beim Abkühlen derselben den Salpeter als feines, krystallines Pulver, sog. Salpetermehl abzuscheiden. Man nennt diesen Vorgang »gestörte Krystallisation«, da grosse Krystalle nur bei ruhigem, langsamen Krystallisiren verdünnter Salzlösungen entstehen können. Die grossen Krystalle sind aber meist unreiner, wie das feinkrystalline Pulver derselben Substanz, indem sie leicht grössere Mengen Mutterlauge einschliessen, so dass man es vorzieht, durch Rühren oder Schütteln und gleichzeitiges Abkühlen der heiss concentrirten Lösungen die Substanzen fein krystallin abzuscheiden; namentlich wichtig ist letztere Operation für das Reinigen der Körper durch Umkrystallisiren. Der Salpeter¹⁾ krystallisirt gewöhnlich in farblosen, durchsichtigen rhombischen Prismen, manchmal aber auch in Rhomboëdern; er ist also dimorph. Er schmeckt scharf und bitterlich kühlend, löst sich in Wasser unter Abkühlung (daher seine Anwendung als »Kühlmittel«), schmilzt bei 340°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in Sauerstoff und Kaliumnitrit,¹⁾ salpetrigsaures Kalium, NO₂K, welches bei noch höherer Temperatur weiter zerfällt in Kaliumoxyd,

*indische Zugabe von Potasche
Zur Reinigung mit Alkohol
und Sulfur, wie in N. 82, 177.*

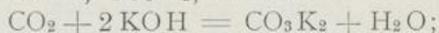
Plantagenalpeter.

»Salpeterplantagen« heisser Länder thierische Abfälle mit Mergel, Bauschutt, Holzasche und anderen kalihaltigen Stoffen und begiesst die mit diesem Material aufgeschichteten Haufen zeitweilig mit Mistjauche oder Urin. Nach zwei bis drei Jahren wird die äussere Schicht abgekratzt und mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge enthält ausser Kaliumnitrat auch noch die Nitrate des Calciums, Magnesiums, sowie deren Chloride; sie wird nun mit Holzaschenlauge oder Potasche versetzt, eingedampft, bis das meiste Chlorkalium ausgeschieden ist, von dem man abgiesst und krystallisiren lässt; auf ähnliche Weise reinigt man den indischen Rohsalpeter.

¹⁾ Siehe übrigens auch Stickstoff und dessen Oxyde.

Sauerstoff und Stickstoff. Der Salpeter wird vielfach benützt, so in der Medicin — mit Salpeter getränktes Filtrirpapier ist als Charta nitrata officinell, zum Einpöckeln des Fleisches, in der Feuerwerkerei; seine Hauptanwendung findet er jedoch in der Fabrication des Schiesspulvers.¹⁾

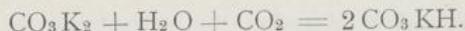
Leitet man Kohlendioxyd, CO_2 , in Kalilauge, dann bildet sich zunächst **Kaliumcarbonat**, kohlen-saures Kalium, $\text{CO}_3 \text{K}_2$, Potasche:



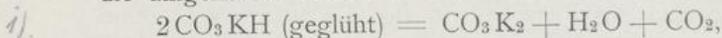
bei weiterem Einleiten von Kohlendioxyd entsteht **primäres** oder **saures Kaliumcarbonat**, saures kohlen-saures Kalium, $\text{CO}_3 \text{KH}$, [Kalium bicarbonicum], welches sich, wenn die angewandte Kalilauge concentrirt genug war, in grossen 1:4 löslichen Krystallen des monoklinen Systems ausscheidet:²⁾

¹⁾ Da der Chilisalpeter, $\text{NO}_3 \text{Na}$, mit brennbaren Körpern weniger verpufft als Kalisalpeter, und ersterer sehr hygroskopisch d. h. an feuchter Luft zerfliesslich ist, kann man denselben nicht zur Herstellung von Schiesspulver verwenden; aus diesem Grunde wird er, wie oben angegeben, vermittelt Chlorkalium in Kalisalpeter übergeführt: Conversionssalpeter. Das Schiesspulver ist ein Gemisch von Kohle, Salpeter und Schwefel; obwohl die Zusammensetzung der verschiedenen Pulversorten nicht genau die gleiche ist, nähert sich jene doch dem Verhältniss von zwei Mol. Salpeter (74.9 Proc.), auf ein At. Schwefel (11.8 Proc.) und drei At. Kohlenstoff (13.3 Proc.), weshalb für die Verbrennung des Schiesspulvers folgende Gleichung sich aufstellen lässt: $2 \text{NO}_3 \text{K} + \text{S} + 3 \text{C} = \text{K}_2 \text{S} + \text{N}_2 + 3 \text{CO}_2$. Dass aber in Wirklichkeit die Verbrennung des Schiesspulvers ein viel complicirter Vorgang ist, leuchtet schon darum ein, weil die zur Herstellung des Pulvers verwendete Rothkohle ziemliche Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff enthält; auch fanden Bunsen und Schischkoff, dass in den beim Verbrennen des Pulvers sich entwickelnden Gasen, neben N und CO_2 , noch Kohlenoxyd, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff vorhanden und in dem Verbrennungsrückstand, ausser Schwefelkalium, $\text{K}_2 \text{S}$ (pag. 85), noch Kaliumsulfat, -sulfid, -thiosulfat, -carbonat und andere Salze enthalten sind. Nach Abel und Noble bilden sich bei der Verbrennung von 1 g Pulver ungefähr 0.57 g feste und 0.43 g gasförmige Producte; dabei nehmen die nicht verdichtbaren Gase das 280fache Volumen (reducirt auf 0° und 760 mm Druck) des Pulvers ein; die Verbrennungstemperatur ist ungefähr 2200° und die theoretische Arbeit eines Grammes Pulver ungefähr 332000 Grammmeter.

²⁾ Technisch dargestellt wird das Kalium bicarbonicum durch Sättigen einer möglichst concentrirten Lösung von Potasche mit Kohlen-



Beim Erhitzen des Bicarbonats über 190° tritt wieder die umgekehrte Reaction ein:



weshalb man im Grossen durch Glühen von reinem Bicarbonat die chemisch reine Potasche, CO_3K_2 , [Kalium carbonicum] darstellt.¹⁾ Dieselbe ist ein weisses, körniges Pulver oder eine weisse Masse von stark alkalischer Reaction und alkalischem, aber wenig ätzendem Geschmack. Sie schmilzt bei 838° unter Verlust von etwas Kohlendioxyd: *Die grosse Beständigkeit der Alkalicarbonate beim Erhitzen bildet eine sehr charakteristische Eigenschaft der Alkalimetalle; die Carbonate aller anderen Metalle werden beim Glühen mehr oder weniger leicht zersetzt.*²⁾ Die Potasche löst sich sehr leicht in Wasser, ist stark hygroskopisch, zerfliesst an der Luft zu einer öligen Flüssigkeit: Weinsteinöl, *Oleum tartari per deliquium*. Aus ihrer concentrirten Lösung krystallisirt monoklines, $2\text{CO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welches bei 100° in ein weisses Pulver, $\text{CO}_3\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, zerfällt, das bei 130° das Wasser vollständig verliert. In Weingeist, in welchem alle Kaliumsalze schwer oder unlöslich sind, ist auch Potasche unlöslich. Früher erhielt man die Potasche ausschliesslich aus der Asche von Landpflanzen³⁾ (Holzasche, etc.), indem man die Asche aus-

dioxyd, wobei das schwer lösliche Bicarbonat ausfällt, oder durch Absorption von Kohlendioxyd durch angefeuchtete reine Potasche und Umkrystallisiren des Productes aus warmem Wasser. Wegen seiner Schwerlöslichkeit erhält man das Salz sehr leicht in völlig reinem Zustande.

¹⁾ Früher stellte man reine Potasche aus dem für diesen Zweck viel zu theuren Weinstein, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KH}$, durch Glühen und Auslaugen der geglühten Masse dar: $2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KH} \text{ (geglüht)} = \text{CO}_3\text{K}_2 + 4\text{CO} + 3\text{C} + 5\text{H}_2\text{O}$; beim Auslaugen hinterbleibt die Kohle und man dampfte die klare Lösung in einer Silberschale zur Trockene; heute noch führt die so erhaltene reine Potasche den Namen »Weinsteinsalz«, Sal tartari.

²⁾ Nur das Baryumcarbonat verhält sich noch beim Glühen wie die Alkalicarbonate, wie denn überhaupt das Baryum grosse Aehnlichkeit mit den Alkalien zeigt.

³⁾ Die Asche der Seepflanzen enthält hauptsächlich Natriumverbindungen, und es ist interessant, dass in Landpflanzen, die man

laugte, die klare Lauge abgoss, eindampfte und den braunen Rückstand in irdenen Töpfen (Pot, daher der Name Potasche) weiss brannte: rohe oder calcinirte¹⁾ Potasche, [Kalium carbonicum crudum]. Letztere gewinnt man ferner durch Auslaugen von Schlempekohle²⁾ und der Asche von Schafschweiss-Kohle³⁾, sowie in noch grösseren Mengen aus dem Stassfurter Chlorkalium resp. schwefelsauren Kalium nach dem Leblanc'schen Verfahren (siehe kohlen-saures Natrium.) Die so dargestellte rohe Potasche enthält bis zu 18 Procent fremde Salze, u. a. Chlorkalium, schwefelsaures Kalium und kohlen-saures Natrium. Durch methodische Wiederholung des in der Anm. 2 beschriebenen Krystallisationsprozesses kann man den Gehalt an kohlen-saurem

am Strande der See anpflanzte, allmählich das Kalium durch Natrium verdrängt wurde, und umgekehrt bei Strandpflanzen, wie Salsola Soda, nach einigen Jahren der Verpflanzung in's Binnenland das Natrium fast vollkommen verschwunden und an dessen Stelle Kalium getreten war. — Noch jetzt gewinnt man grosse Mengen Potasche aus der Asche von Landpflanzen in Canada, Nord-Amerika, Mähren, Süd-Russland, Ungarn u. a. O.

¹⁾ Calciniere nennt man das Glühen wasserhaltiger und einen feuerfesten Rückstand liefernder Substanzen, um dieselben dadurch wasserfrei zu machen. Calciniere wird aber auch öfters in dem Sinne einen Körper der trockenen Destillation unterwerfen gebraucht.

²⁾ Die bei der Rübenzucker-Fabrication als Nebenproduct auftretende Melasse wird mit Wasser verdünnt und in alkoholische Gährung versetzt; nach dem Abdestilliren des entstandenen Alkohols (siehe organische Chemie), wird die restirende Schlempe eingedampft und verglüht, wobei die Schlempekohle als schwarze, poröse Masse zurückbleibt. Die durch Auslaugen der Schlempekohle und Klären erhaltene Lösung wird etwas eingedampft, um zuerst schwefelsaures Kalium, sowie kohlen-saures Natrium abzuscheiden. Die hiervon befreite Lauge gibt beim Erkalten eine Krystallisation von Chlorkalium und wenig schwefelsaurem Kalium. Durch weiteres Eindampfen und Abkühlen resultirt dann ein Gemisch von viel Potasche, wenig Soda mit geringen Mengen Chlorkalium, sowie schwefelsaurem Kalium, welches Gemisch der Schlempe-lauge wieder zugesetzt wird, um den Reinigungsprocess nochmals durchzumachen.

³⁾ Die Schaffliese werden nämlich zur Reinigung mit Wasser ausgewaschen; die dabei entstehende braune Flüssigkeit dampft man ein und destillirt den Rückstand aus Retorten; es entweichen Ammoniak und Leuchtgas, zurück bleibt die Schafschweiss-Kohle, die man einäschert, auslaugt und weiter, wie in Anm. 2 angegeben, verarbeitet.

4)
5)

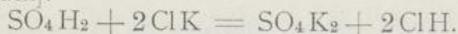
6) $\frac{1}{2}K_2CO_3 + \frac{1}{2}Na_2CO_3 + \frac{1}{2}NaCl$
 $\frac{1}{2}K_2CO_3 + \frac{1}{2}Na_2CO_3 = \frac{1}{2}K_2CO_3 + \frac{1}{2}NaCl$

müßte Krystallisationsmittel

Kalium bis auf 95 Procent steigern: Kalium carbonicum depuratum. — Die officinelle Potasche-Lösung, [Liquor Kalii carbonici], enthält 1 Theil reines Kaliumcarbonat auf 2 Theile Wasser.

Eine wässrige Lösung von Potasche (1 Theil) löst beim Kochen arsenige Säure (1 Theil) auf, unter Bildung von **Kaliummetaarsenit**¹⁾ metaarsenigsaurem Kalium, AsO_2K ; diese Flüssigkeit, bis zum Gehalt von ein Procent As_2O_3 verdünnt, bildet die Fowler'sche Lösung [Liquor Kalii arsenicosi, Solutio arsenicalis Fowleri].

Mit concentrirter Schwefelsäure (siehe Schwefel) braust Chlorkalium auf, unter Entwicklung von gasförmigem Chlorwasserstoff²⁾ und Bildung von **Kaliumsulfat**, schwefelsaurem Kalium, SO_4K_2 , [Kalium sulfuricum]:



¹⁾ Diesem Salz entspricht in der Zusammensetzung das **Kaliummetaborat**, metaborsaueres Kalium, BO_2K , welches ebenso, wie das **Kaliumtetraborat**, tetraborsaueres Kalium, $\text{B}_4\text{O}_7\text{K}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (vgl. Borax), schlecht krystallisirt. Auch die Phosphate des Kaliums: **tertiäres Kaliumphosphat**, normales phosphorsaures Kalium, PO_4K_3 , **secundäres Kaliumphosphat**, einfach saures phosphorsaures Kalium, $\text{PO}_4\text{K}_2\text{H}$, **primäres Kaliumphosphat**, zweifach saures phosphorsaures Kalium, PO_4KH_2 , krystallisiren nur schwierig (das secundäre Salz gar nicht) und sind in Wasser leicht löslich, weshalb alle diese Salze keine praktische Anwendung finden, indem man gewöhnlich die entsprechenden Natriumsalze benützt. — **Kaliumsilicat**, kieselsaures Kalium, $\text{Si}_4\text{O}_9\text{K}_2$, Kaliumwasserglas, Kalium silicicum, als durchsichtige, glasartige, in Wasser lösliche Masse beim Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit kohlen-sauerm Kalium erhalten, wird verschiedentlich gebraucht, z. B., da seine Lösung an der Luft zu einer glasigen, später undurchsichtig werdenden Masse eintrocknet, zu Verbänden bei Knochenbrüchen. Viel häufiger aber verwendet man an seiner Stelle das billigere Natronwasserglas (siehe Natrium), so in der Kaltendruckerei, zu wetterfesten Farben und Anstrichen, zum Imprägniren leicht brennbarer Stoffe, zum Füllen der Seifen, u. s. f.

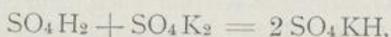
²⁾ Das farblose, stechend riechende Chlorwasserstoffgas raucht an der Luft stark, indem es deren Feuchtigkeit an sich zieht und damit Nebel bildet, löst sich reichlich unter Wärmeentwicklung in Wasser zu einer Flüssigkeit, die Salzsäure genannt wird; Chlorsilber, Quecksilberchlorür sind in Wasser unlöslich, Chlorblei ist schwer löslich, daher gibt die Salzsäure mit Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleisalzen Niederschläge; analog verhalten sich in Wasser lösliche Chloride, wie Chlorkalium; vgl. des Weiteren bei Chlor.

$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KAsO}_2 + \text{CO}_2$

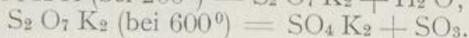
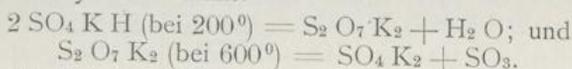
K_2SiO_3

$\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SiO}_3$

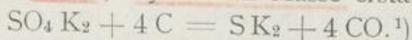
Das schwefelsaure Kalium krystallisirt in kleinen, harten, rhombischen Pyramiden, schmilzt bei starker Rothgluth ohne Zersetzung und findet sich in der Lava des Vesuvs, in Stassfurt und Kalucz als Kainit, $\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ausserdem in den meisten Pflanzen, im Harne, im Blut in geringer Menge. In Schwefelsäure löst sich das schwefelsaure Kalium zu **primärem Kaliumsulfat**, saurem schwefelsaurem Kalium, SO_4KH :



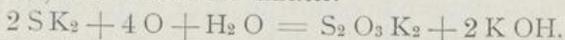
welches in Wasser leicht löslich ist und in rhombischen Pyramiden krystallisirt, sauer und salzig schmeckt. Dasselbe schmilzt gegen 200° , wobei es Wasser verliert und sich in Kaliumpyrosulfat, $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$, verwandelt, welches bei 600° in schwefelsaures Kalium und Schwefelsäureanhydrid zerfällt:



Wird schwefelsaures Kalium mit Kohle heftig geglüht, so entsteht **Kaliumsulfid**, Schwefelkalium, SK_2 , das zu einer rothen, krystallinen Masse erstarrt:



Schwefelkalium zerfliesst an feuchter Luft, löst sich unter starkem Erwärmen in Wasser auf, was von der Bildung des Hydrates, $\text{SK}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, herrührt. Seine wässerige Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff, wodurch Zersetzung in unterschwefligsaures Kalium (siehe bei Schwefel) und Aetzkali eintritt:



Durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff (siehe Schwefel) erhält man **Kaliumhydro-sulfid**, Kaliumsulfhydrat, SKH :



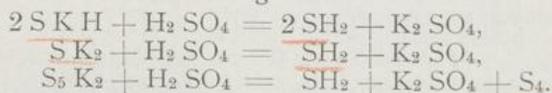
¹⁾ In ähnlicher Weise geben alle Schwefelverbindungen auf Kohle mit Soda geglüht Schwefelnatrium, welches nach dem Befeuchten ein blankes Silberstück schwärzt: »Hepar-Reaction«.

²⁾ Es ist demnach das Kaliumhydrosulfid das primäre Kaliumsalz des die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzen.

Im Vacuum krystallisirt es in farblosen, glänzenden Rhomboëdern von der Zusammensetzung $2 \text{SKH} \cdot \text{H}_2 \text{O}$. Fügt man zu seiner Lösung die äquivalente Menge Aetzkali, so bildet sich naturgemäss Kaliumsulfid:¹⁾



Beim Kochen der wässerigen Lösung von Schwefelkalium mit Schwefel entstehen nacheinander die **Polysulfide**, $\text{S}_3 \text{K}_2$, $\text{S}_4 \text{K}_2$, $\text{S}_5 \text{K}_2$, die nach dem Schmelzen zu hellbraunen oder rothen, krystallinen Massen erstarren. In Wasser sind diese Polysulfide leicht löslich und beim Ansäuern entwickelt ihre Lösung Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Abscheidung von fein vertheiltem Schwefel (Lac sulfuris), während Kaliumsulfid und -hydrosulfid beim Ansäuern nur eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff geben:



Die sogenannte Schwefelleber, Hepar sulfuris, [Kalium sulfuratum], welche als leberbraune Masse beim Zusammenschmelzen von kohlen-saurem Kalium (2 Theile) mit Schwefel (1 Theil) erhalten wird, besteht aus einem Gemisch von Kaliumpolysulfid mit Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat; vgl. bei Schwefel.

Für die Alkalimetalle ist die Löslichkeit ihrer Sulfide sehr charakteristisch; in Wasser lösen sich nur noch die Sulfhydrate und Polysulfide der alkalischen Erden, wogegen die Sulfide aller anderen Metalle in Wasser unlöslich sind.

den Schwefelwasserstoffs und das Schwefelkalium das secundäre Kaliumsalz des Schwefelwasserstoffs.

¹⁾ Man stellt daher Schwefelkalium dar durch Sättigen eines Volums Kalilauge mit Schwefelwasserstoff (Bildung von SKH) und Hinzufügen des gleichen Volumens der Kalilauge: $\text{SK} \begin{array}{c} \hline -\text{H} + \text{HO} \end{array} \text{K} = \text{SK}_2 + \text{H}_2 \text{O}$. Aehnlich dem Aetzkali besitzt das Schwefelkalium alkalische Reaction und es bildet in analoger Weise die Sulfobase von **Sulfosalzen**, wie Aetzkali oder Kaliumoxyd den Sauerstoffsalzen zu Grunde liegt: $\text{CS}_2 + \text{SK}_2 = \text{CS}_3 \text{K}_2$, analog, $\text{CO}_2 + \text{OK}_2 = \text{CO}_3 \text{K}_2$; $\text{As}_2 \text{S}_5 + 3 \text{SK}_2 = 2 \text{AsS}_4 \text{K}_3$, analog, $\text{As}_2 \text{O}_5 + 3 \text{OK}_2 = 2 \text{AsO}_4 \text{K}_3$ u. s. f.

Die wahren Atom-Analoga des Kaliums¹⁾ bilden

Rubidium und Cäsium.

Rb = 85.2 Cs = 132.5.

Der Entdeckung des Cäsiums mit Hülfe der Spectralanalyse durch Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1860 folgte bald jene des Rubidiums; das erstere wurde so genannt, weil sein Spectrum zwei blaue Linien — *caesius* (himmelblau) aufweist, und das letztere erhielt seinen Namen von *rubidus* (dunkelroth), da im Spectrum desselben zwei violette und zwei tiefrothe Linien vorhanden sind. Beide Metalle wurden in dem Dürkheimer Mineralwasser²⁾ aufgefunden, von welchen Bunsen und Kirchhoff mehr als 44000 kg verarbeiteten. Lepidolith enthält bis zu 0.5 Procent Rubidium und das auf Elba vorkommende seltene Mineral Pollux³⁾ 34 Procent Cäsium.

Wie für das Kalium, sind auch für Rubidium und Cäsium die Chloroplatinate charakteristisch, nur nimmt die Löslichkeit mit dem wachsenden Atom-Gewicht bedeutend ab: 100 Theile Wasser lösen nämlich bei 20° 1.12 Theile $Pt Cl_6 K_2$, 0.141 Theile $Pt Cl_6 Rb_2$ und 0.079 Theile $Pt Cl_6 Cs_2$. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Alaune, denn es lösen 100 Theile Wasser bei 17° 13.50 Theile $(SO_4)_4 Al_2 K_2 \cdot 24 H_2 O$, 2.27 Theile $(SO_4)_4 Al_2 Rb_2 \cdot 24 H_2 O$ und 0.619 Theile $(SO_4)_4 Al_2 Cs_2 \cdot 24 H_2 O$, worauf sich eine Trennungsmethode der drei Metalle gründet.

¹⁾ Die Ammoniumsalze, welche den Kaliumsalzen vielfach isomorph sind, werden anschliessend an Ammoniak beschrieben (siehe Stickstoff).

²⁾ Ausserdem finden sich Rubidium und Cäsium in vielen anderen Soolwässern, im Stassfurter Carnallit und anderen Mineralien als Begleiter des Kaliums, wie sie auch in der Asche mancher Pflanzen sich nachweisen lassen.

³⁾ Plattner hatte 1846 schon Pollux analysirt, aber stets mit einem Ausfall von ca. 7 Procent; rechnet man nun die von Plattner für Kalium gefundene Zahl auf Cäsium um, so stimmt die Analyse auf 100, was 1864, durch die Entdeckung des Cäsiums ermöglicht, Pisani bestätigte, indem er nachwies, dass Pollux kein Kalium, sondern Cäsium enthält.

Das metallische Rubidium besitzt eine silberweisse Farbe mit einem Stich ins Gelbe; spec. Gew. 1.52, Schmelzpt. 38.5° . Sein Dampf ist grünstichig blau. Das ebenfalls silberweisse metallische Cäsium, spec. Gew. 1.85, schmilzt bei 26.5° und siedet bei 270° . In grösseren Stücken entzünden sich beide Metalle an der Luft von selbst.

Zu den Alkalimetallen gehört noch das

Natrium.

Na = 23.0.

Dasselbe¹⁾ findet sich in der Natur selbstverständlich nur in Form von Verbindungen und ist sehr verbreitet, namentlich als Chlornatrium, Cl Na , welches als Steinsalz mächtige Lager bildet und im Meerwasser, sowie in Salzseen, in Salzquellen aufgelöst enthalten ist. Das Natrium kennt man ferner als Bestandtheil vieler Silicate; als salpetersaures Natrium, NO_3Na , kommt es in grösseren Massen vor in Südamerika; Chilisalpeter. Auch im Pflanzenreich ist es allgemein verbreitet, obwohl die Landpflanzen kleinere Mengen Natrium als Kalium enthalten und hauptsächlich bei den Seepflanzen der Natriumgehalt vorwiegt; vgl. pag. 82. Ebenso finden sich Natriumverbindungen in allen Theilen des Thierkörpers, besonders in dessen Flüssigkeiten, und zwar als Chlorid, Carbonat, Phosphat.

Die Darstellung²⁾ des Natriums erfolgt, wie die des Kaliums, indem man ein inniges Gemenge von kohlen-saurem Natrium mit Kohle unter Zusatz von Kreide auf hohe Temperatur erhitzt, wobei der farblose Natriumdampf abdestillirt und in Petroleum zu Metall verdichtet

¹⁾ Vgl. über die Beziehungen des Natriums zu Lithium und den übrigen Alkalimetallen, pag. 65.

²⁾ Das Natrium erhielt zuerst Davy durch Elektrolyse von Aetznatron, 1807; bald darauf zeigten Gay-Lussac und Thénard, dass es sich auch durch Erhitzen von Aetznatron mit Eisen gewinnen lässt. Analog wird geschmolzenes Aetznatron bei Rothgluth durch Holzkohle reducirt: $3 \text{Na OH} + \text{C} = \text{CO}_2 + \text{Na}_2 + \text{Na} + \text{H}_2$, welche Reaction technische Verwerthung gefunden hat.

Kupfer

Na₂CO₃ + 2C = 2CO + 2Na
2. vgl. Castner:
NaOH + Kohlenstoff
mf. Na(OH):

3 Na(OH) + FeCl₂ = Fe + Cl₂ + 3H₂ + 3Na

wird; diese Operation ist ganz gefahrlos, weil das Natrium, im Gegensatz zu dem Kalium, eine explosive Verbindung mit Kohlenoxyd nicht eingeht. Das metallische Natrium ist silberweiss, sehr weich, schmilzt bei 95.6° zu einer wie Quecksilber aussehenden Flüssigkeit, verdampft bei Rothgluth — 742° — und besitzt das spec. Gew. 0,9735 bei 13.5° . Es zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, nur steigt dabei die Erhitzung nicht bis zur Entzündung¹⁾ des entwickelten Wasserstoffs resp. des Natriums. An feuchter Luft oxydirt sich das Natrium daher rasch, während es in reiner trockener Luft unverändert bleibt. Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt mit glänzend gelbem, für *Na* charakteristischem Licht, das eine gelbe Spectrallinie liefert; das Verbrennungsproduct ist ein Gemenge von Natriumoxyd, $\text{Na}_2\text{O}^2)$, mit Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 .³⁾

Mit Chlor verbindet sich das Natrium unter Feuererscheinung und Bildung von Natriumchlorid, Chlor-natrium, ClNa , Kochsalz [Natrium chloratum]. Das Chlornatrium kommt fast überall im Erdboden und deshalb auch in den natürlichen Wässern vor; Meerwasser enthält bis 3.2 Procent. In mächtigen Ablagerungen findet es sich als Steinsalz — so z. B. in Wieliczka (Galizien), bei Cordona (Spanien), bei Stassfurt. Ferner ist das Chlornatrium enthalten in den Pflanzenaschen und

¹⁾ Jedoch lässt sich die Entzündung herbeiführen, wenn man die lebhafteste Rotation des Natriums auf dem Wasser möglichst verhindert, sei es durch untergelegtes Filtrirpapier, sei es durch Anwendung eines vermittelst Stärkekleister oder Gummi verdickten Wassers; auch mit warmem Wasser tritt Entzündung ein.

²⁾ Das Natriumoxyd, Na_2O , ist dem Kaliumoxyd, K_2O , sehr ähnlich; es bildet eine graue Masse von muscheligen Bruch und löst sich in Wasser unter heftiger Erhitzung zu Natriumhydroxyd, NaOH ; cf. pag. 93, Anm. 3.

³⁾ Das Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 , entsteht auch beim Glühen von salpetersaurem Natrium, NO_3Na ; es wird dargestellt durch Verbrennen von Natriummetall im Sauerstoffstrom. Dasselbe besitzt eine rein weisse Farbe und ist ein bequemes, sehr energisch wirkendes Oxydationsmittel. — Ein Gemenge von Natriumsuperoxyd und Aluminiumpulver explodirt beim Befeuchten mit Wasser unter Feuererscheinung; Rossel.

bildet einen regelmässigen Bestandtheil aller Flüssigkeiten des Thierkörpers, namentlich des Harnes und Blutes. Die Gewinnung des Chlornatriums geschieht in den Steinsalzlagerhüttenmännisch in Schächten (Glockenbau, Kammerbau), oder aus Soolquellen¹⁾ resp. aus Meerwasser;²⁾ chemisch rein erhält man das Chlornatrium, wenn man es aus seiner concentrirten wässerigen Lösung durch Chlorwasserstoffgas (siehe Chlor) abscheidet, die Krystalle auf einem Platinconus absaugt und mit reiner concentrirter Salzsäure, in der Chlornatrium so gut wie unlöslich ist, auswäscht. Das Chlornatrium krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen Würfeln,³⁾ welche sich beim langsamen Abscheiden zu treppenförmig angeordneten, hohlen vierseitigen Pyramiden aneinanderlagern; auch dieses Salz schliesst bei der Krystallisation sog.

¹⁾ Man muss natürliche und künstliche Soolquellen unterscheiden. Da sich nämlich in solchen Salzlagern, die von beigemengtem Thon stark durchsetzt sind, der Bergbau nicht lohnt, treibt man, oft sehr tiefe Bohrlöcher in den salzhaltigen Boden ein und leitet Wasser in dieselben. Die durch Auflösen des Salzes entstehende Soole wird dann herausgepumpt und weiter wie die natürliche Soole verarbeitet. Ist die Soole nicht concentrirt (löthig) genug, so wird die Concentration zunächst auf den Gradirwerken vorgenommen. Letztere bestehen aus hölzernen Gerüsten, deren Zwischenräume mit Schwarzdorn ausgefüllt sind. Die Soole wird in Tropfkästen, die sich über die Dornenwände hinziehen, gepumpt und träufelt aus diesen auf die Dornen, fliesst langsam an den Dornen herab, wodurch der grösste Theil des Wassers verdunstet und eine concentrirte Soole erhalten wird; dabei überziehen sich die Dornen mit dem sog. Dornenstein, der aus schwefelsaurem und kohlsaurem Kalk besteht. Die concentrirte Soole wird in flachen Pfannen eingedampft, bis Krystalle sich abscheiden, welche jeweils durch Krücken entfernt werden; in der Mutterlauge bleiben die übrigen Bestandtheile der Soole (Calcium-, Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid etc.), während die erdigen Beimengungen als »Pfannenstein«, der als »Lecksalz« für das Vieh dient, auf dem Boden der Pfanne sich absetzen.

²⁾ In wärmeren Gegenden (an den Küsten des mittelländischen Meeres) gewinnt man das Chlornatrium durch freiwilliges Verdunsten des Meerwassers in flachen Bassins, den sog. »Salzgärten«, in kälteren (Norwegen, am weissen Meer) durch Ausfrierenlassen des Meerwassers, indem das gefrierende Wasser nur sehr wenig Salze aufnimmt; die nach dem Entfernen des Eises bleibende concentrirte Salzlösung wird dann eingedampft.

³⁾ Die Steinsalz-Würfel zeigen vorzügliche Spaltbarkeit und zwar nach der Würfelfläche, so dass sie leicht immer wieder in kleinere Würfel gespalten werden können.

Decrepitationswasser ein. Es schmilzt bei 776° und verdampft ziemlich leicht bei Weissgluth. In heissem Wasser ist das Chlornatrium kaum löslicher als in kaltem; denn 100 Theile Wasser von 0° lösen 36 Theile und die gleiche Menge Wasser von 100° 39 Theile Na Cl.¹⁾ — Die anderen Halogenide, das **Natriumbromid**, Bromnatrium, Br Na, [Natrium bromatum], und das **Natriumjodid**, Jodnatrium, JNa, [Natrium jodatum], sind den entsprechenden Kaliumverbindungen sehr ähnlich und werden auch wie diese dargestellt.

Durch Erhitzen von Chlornatrium mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich **Natriumsulfat**, SO₄ Na₂, schwefelsaures Natrium, neben Chlorwasserstoff, Cl H, welcher Prozess im Grossen bei der Fabrication von Soda nach dem Leblanc-Verfahren ausgeführt wird:



der entweichende Chlorwasserstoff wird in Wasser aufgefangen und liefert so die technische Salzsäure. Ferner

¹⁾ Eine Lösung von 58.4 g = Na Cl g Chlornatrium in 1 l Wasser gefriert bei -3.5°, während sie nach der Raoult'schen Regel, cf. pag. 16 Anm. 2, schon bei ca. -1.8° gefrieren sollte. Die Chlornatriumlösung verhält sich demnach so, als ob die Anzahl der in ihr enthaltenen Moleküle zweimal grösser ist, als man bis jetzt annahm. Da nun die meisten anorganischen Salze und Säuren mit Wasser als Lösungsmittel der Raoult'schen Regel nicht folgen und sich ähnlich verhalten, wie die wässrige Lösung des Chlornatriums, und alle diese Substanzen zur Klasse der Elektrolyte, d. h. zu denjenigen Körpern gehören, welche in wässriger Lösung die Elektrizität leiten, so stellte Arrhenius die Hypothese auf, dass diese Verbindungen in wässriger Lösung entweder schon vollständig oder theilweise in ihre Ionen, d. i. elektropositive resp. elektronegative Componenten gespalten sind: *electrolytische Dissociation*. Die Lösung von Chlornatrium (58.4 g) in Wasser (1 l) enthält nach letzterer Hypothese nicht mehr die unveränderten Moleküle Na Cl, sondern die Ionen Na resp. Cl, welche in Bezug auf Gefrierpunktniedrigung, Siedepunktserhöhung u. s. f. in wässriger Lösung das Verhalten von Molekülen zeigen, weshalb z. B. der Werth des Gefrierpunkts ungefähr doppelt so hoch gefunden wird, als er sich aus Raoult's Regel berechnet. Daher besitzt auch die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult und Beckmann, cf. pag. 16 l. c., hauptsächlich und ganz speciell Wichtigkeit für die organischen Verbindungen und organischen Lösungsmittel, welche dem Gesetz in den meisten Fällen gehorchen.

7. Fischer 7. 158.

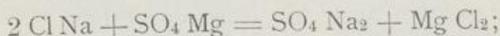
Na₂SO₄ + 10 H₂O

1)

- 2). gewinnt man das Salz durch Ueberleiten von Luft, Wasserdampf und Schwefeldioxyd über stark erhitztes Chlornatrium:



- 3). In Stassfurt, wo grosse Mengen von Kieserit, $\text{SO}_4 \text{ Mg} \cdot \text{H}_2 \text{ O}$, vorkommen, benützt man zur Herstellung des Salzes die Umsetzung des ersteren mit Chlornatrium bei Winterkälte:



das als Nebenproduct entstehende Chlormagnesium bleibt wegen seiner grossen Löslichkeit aufgelöst, während $\text{SO}_4 \text{ Na}_2$ mit $10 \text{ H}_2 \text{ O}$ auskrystallisirt. $\text{SO}_4 \text{ Na}_2 \cdot 10 \text{ H}_2 \text{ O}$, farblose monokline Prismen, führt den Namen Glaubersalz, *Sal mirabile Glauberi*, und ist als Natrium sulfuricum officinell.¹⁾ An der Luft verwittert das Glaubersalz, indem es in ein weisses Pulver zerfällt. Beim Erhitzen auf 33° schmilzt das Glaubersalz in seinem Krystallwasser, geht bei weiterem Erhitzen allmählich in wasserfreies Salz über und schmilzt wieder in der Rothglühhitze. Wasser von 33° löst²⁾ die grösste Menge von Glaubersalz auf, was sich daraus erklärt, dass $\text{SO}_4 \text{ Na}_2 \cdot 10 \text{ H}_2 \text{ O}$ oberhalb 33° selbst in wässriger Lösung nach und nach übergeht in das wasserärmere Salz $\text{SO}_4 \text{ Na}_2 \cdot \text{H}_2 \text{ O}$, welches letzteres in Wasser schwerer löslich ist, als Glaubersalz. Lässt man aber eine bei 33° gesättigte Lösung desselben unter Luftabschluss erkalten, so krystallisirt sie nicht, sie bleibt »übersättigt«. Die Krystallisation tritt erst ein durch Berührung der Lösung mit einem Glaubersalz-

*Hilf. 33° Krystallisation
Hilf. ein Salz der Krystallisation
Lösung: $\text{Na}_2 \text{ SO}_4 + \text{H}_2 \text{ O}$
mit.*

¹⁾ $\text{SO}_4 \text{ Na}_2 \cdot \text{H}_2 \text{ O}$, [Natrium sulfuricum siccum], wird erhalten durch Trocknen von Glaubersalz, bis es die Hälfte seines Gewichtes verloren hat. — Künstliches Karlsbadersalz, [Sal Carolinum factitium], ist ein Gemenge von schwefelsaurem Natrium und Kalium mit doppelt kohlensaurem Natrium, sowie Chlornatrium.

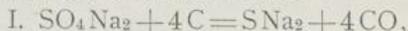
²⁾ Es lösen nämlich 100 Theile Wasser von 0° 12 Theile, von 25° 100 Theile, von 33° 327 Theile, von 50° 263 Theile, von 100° 238 Theile des $\text{SO}_4 \text{ Na}_2 \cdot 10 \text{ H}_2 \text{ O}$. Die bei 33° gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erhitzen, indem ein Theil des gelösten Salzes in wasserärmerem oder wasserfreiem Zustand sich abscheidet.

krystall, wobei die Temperatur erheblich steigt.¹⁾ In der Natur findet sich das Glaubersalz als Bestandtheil des Meerwassers, vieler Mineralwässer (Karlsbad, Marienbad) und Soolwässer, ausserdem als grosse Ablagerungen, theilweise mit, theilweise ohne Krystallwasser, in Spanien. Es dient als Abführmittel und wird in grossen Mengen benützt zur Darstellung von Glas (siehe bei Calcium) resp. von Soda, **Natriumcarbonat**, kohlensaurem Natrium, CO_3Na_2 .

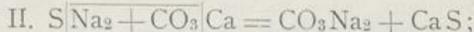
*Na Sulfat NaHSO_4
f. Fischer 7. 161.
reagirt sauer*

Nach dem von Leblanc 1794 aufgestellten Verfahren wird das aus Chlornatrium mittelst Schwefelsäure erhaltene Natriumsulfat — vgl. pag. 91 — mit Kohle und Kreide (kohlensaurem Calcium) in Flammöfen²⁾ erhitzt und die entstandene Rohsoda mit Wasser ausgelaugt. Die Reaction verläuft in zwei Phasen; zunächst reducirt die Kohle in der Glühhitze das Natriumsulfat zu Natriumsulfid:

*$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
CHL.*



worauf das gebildete Schwefelnatrium mit dem kohlensauren Kalk sich umsetzt zu kohlensaurem Natrium und Schwefelcalcium:



zugleich wird durch die hohe Temperatur ein Theil des kohlensauren Kalks, CO_3Ca , zerlegt in Calciumoxyd, CaO ,³⁾ und Kohlendioxyd, CO_2 . Daher enthält die grauschwarz aussehende Rohsoda ausser Natriumcarbonat (30 bis 45 Procent) noch Schwefelcalcium, Calciumoxyd, neben unzersetztem Calciumcarbonat und unveränderter Kohle. Beim Auslaugen³⁾ der Rohsoda mit

¹⁾ Es beruht dies auf der Eigenschaft der Körper, dass die latente Wärme im flüssigen Aggregatzustande grösser ist, als im festen.

²⁾ In der Technik benützt man häufig rotirende Oefen, deren Inhalt nicht umgerührt zu werden braucht; die Erhitzung geschieht hier mit Generator-Gas.

³⁾ Beim Auslaugen der Rohsoda bildet sich stets, entsprechend dem in der Schmelze vorhandenen Calciumoxyd, mehr oder weniger **Aetznatron**, Natriumhydroxyd, NaOH , cf. pag. 39. f., welches nach der Abscheidung des $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in dessen Mutterlauge verbleibt; letztere wird entweder auf Aetznatron verarbeitet, oder durch

kaltem Wasser löst sich nun das Natriumcarbonat auf, während ein in Wasser unlösliches Calciumoxyd, $\text{CaO} \cdot 2\text{CaS}$, und andere Verunreinigungen im sog. »Sodarückstand«¹⁾ hinterbleiben. Die Lauge wird dann in eisernen Pfannen eingedampft, das sich hierbei ausscheidende $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fortwährend heraus-

Einleiten von Kohlendioxyd, CO_2 , in Natriumcarbonat umgewandelt: I. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$; II. $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{NaOH}$; III. $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$. — Will man aus der Rohsoda hauptsächlich Aetznatron gewinnen, so wird dem Gemisch mehr kohlenaurer Kalk und mehr Kohle zugesetzt, längere Zeit geschmolzen, und die entstandene Schmelze mit Wasser von 50° ausgelaugt. Zur Darstellung von reinem Aetznatron dient mehrfach umkrystallisirte Soda, welche in Lösung vom spec. Gew. 1.12 mit Aetzkalk behandelt wird: $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{NaOH}$; die klare Flüssigkeit wird eingedampft, bis zum Schmelzen des Aetznatrons erhitzt und das geschmolzene Aetznatron in flache Formen gegossen. Vollkommen reines Aetznatron erhält man übrigens nur durch Auflösen von Natriummetall in destillirtem Wasser, das sich in einer Silberschale befindet: *Natrium causticum e natrio*. — Der officinelle Liquor Natrii caustici enthält 15% NaOH. — Unreines Aetznatron kommt in weissen, bläulichen oder röthlichen Stücken unter dem Namen Soda- oder Seifenstein in den Handel.

¹⁾ Die Sodarückstände sind ein lästiges Nebenproduct des Leblanc-Verfahrens, indem für eine Tonne Soda anderthalb Tonnen Sodarückstand gebildet wird und der gesammte Schwefel, welcher in die Fabrication des »Sulfats« als Schwefelsäure eintritt, in diesen Rückständen sich aufspeichert. Um denselben nicht nutzlos liegen zu lassen, geht man in neuerer Zeit vor gemäss dem Schwefel-Regenerirungsprozess von Chance-Claus, nach welchem die frischen Sodarückstände mit Kohlendioxyd, CO_2 , behandelt werden: $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{S}$. Den entwickelten Schwefelwasserstoff, H_2S , verbrennt man entweder unter beschränkter Luftzufuhr, wobei sich Schwefel abscheidet: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$, oder mit überschüssiger Luft: $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$, und leitet das gebildete Schwefeldioxyd, SO_2 , direct in die »Bleikammer«, wo es wieder in Schwefelsäure, SO_4H_2 , umgewandelt wird; siehe Schwefel. Ueberhaupt ist technisch der Leblanc-Sodaprocess nur lohnend, wenn damit die Fabrication von Schwefelsäure und Chlorkalk verbunden ist, welche Betriebe zusammen eine gründliche Ausnützung der für sich allein fast werthlosen Nebenproducte gestatten. — Ferner erhält man bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen als Nebenproduct das **Natriumthiosulfat**, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Natriumhyposulfit*, unterschwefligsaures Natrium [*Natrium thiosulfuricum*], grosse monokline Prismen, welches Salz auch entsteht beim Kochen einer wässrigen Lösung von **Natriumsulfit**, $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, schwefligsaurem Natrium mit Schwefel; siehe das Weitere bei Schwefel.

S
H₂SO₄
Ca(OCl)₂
Na₂S₂O₃

Fischer 1. 161.
im Kofen eines
neutral Na-sulfit mit
Schwefelblumen:
Na₂S₂O₃ + S = Na₂S₂O₄

Na₂S₂O₃ gibt auf Cl-At-Br: NaCl + NaBr + H₂SO₄ (Antidote, um H-Lösung in kochendes Bl zu erhalten)

geschöpft, getrocknet und verglüht: *calcinierte Soda*, CO_3Na_2 ¹⁾. Die grösste Menge wird so in den Handel gebracht, eine kleinere auf Krystallsoda, $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [Natrium carbonicum crudum] verarbeitet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der letzteren erhält man die gereinigte Soda, $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [Natrium carbonicum]²⁾, welche grosse, durchsichtige, spitze, monokline Krystalle bildet.

Seit 1861 wird ausserdem ein grosser Theil der Soda des Handels durch den Ammoniaksodaprozess dargestellt, indem Solvay die dazu nöthigen Apparate derartig verbesserte, dass der Prozess technische Anwendung finden konnte. Nach Solvay sättigt man eine Kochsalzlösung vom spec. Gew. 1.18 mit Ammoniak, NH_3 , bis das spec. Gew. auf 1.09 gesunken ist und presst in diese Lösung, nachdem sie völlig abgekühlt worden, Kohlendioxyd, CO_2 , unter zwei Atmosphären Druck; es scheidet sich schwerlösliches **primäres Natriumcarbonat**, CO_3NaH , saures kohlen-saures Natrium, doppeltkohlen-saures Natrium [Natrium bicarbonicum]³⁾ ab, in Lösung bleibt Salmiak, ClNH_4 :

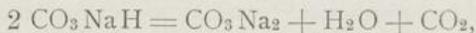
¹⁾ Die im Handel vorkommende calcinierte Soda ist eine weisse undurchsichtige Masse oder ein weisses Pulver und enthält immer Chlornatrium, schwefelsaures Natrium, Aetznatron, sowie andere Verunreinigungen. Der Gehalt an Aetznatron in der Soda lässt sich leicht nachweisen durch Zusatz von überschüssigem Chlorcalcium, CaCl_2 , zu ihrer Lösung; war in der Soda Aetznatron vorhanden, dann bildet sich neben unlöslichem kohlen-saurem Calcium, CO_3Ca , auch Aetzkalk, Ca(OH)_2 , so dass die überstehende Flüssigkeit alkalisch reagirt! Denn: I. $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{CO}_3\text{Ca}$, die überstehende Flüssigkeit reagirt neutral, und II. $2\text{NaOH} + \text{CaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Ca(OH)}_2$, welches letztere in der Flüssigkeit sich auflöst und derselben alkalische Reaction theilt; nach der Umsetzung mit Chlorcalcium kann ausserdem der Gehalt an Aetznatron titrimetrisch bestimmt werden.

²⁾ Die krystallisirte Soda verwirrt beim Liegen an der Luft zu einem feinen weissen Pulver, $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Natrium carbonicum siccum].

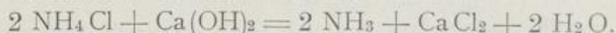
³⁾ Reines Natrium bicarbonicum erhält man durch Einleiten von CO_2 in eine gesättigte Lösung von Soda: $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}_3\text{NaH}$, oder besser dadurch, dass man CO_2 von Krystallsoda absorbiren lässt: $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}_3\text{NaH} + 9\text{H}_2\text{O}$. In Folge seiner geringen Löslichkeit — 1 Theil löst sich in 12 Theilen



Das Bicarbonat wird durch Erhitzen in Carbonat, CO_3Na_2 , verwandelt:



wobei man das entweichende Kohlendioxyd neuerdings in den Prozess einführt, während durch Zersetzen des entstandenen Salmiaks mit Aetzkalk auch das Ammoniak wieder zurückerhalten wird:



Ferner gewinnt²⁾ man Soda aus Kryolith, Natriumaluminiumfluorid, $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{FNa}$, einem Minerale, das

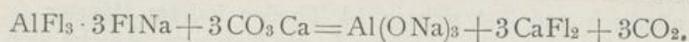
kalten Wassers — ist es eines der reinsten Natriumsalze der Technik. Es bildet ein weisses Pulver von schwach alkalischer Reaction. — Ein weiteres schwerlösliches Natriumsalz ist das in kaltem Wasser fast unlösliche saure pyroantimonsaure Natrium, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, weisse Krystalle, weshalb eine Lösung von pyroantimonsaurem Kalium, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{K}_4$, als Reagens auf Natriumsalze benützt wird (siehe Antimon); dann das Kieselfluornatrium, SiF_6Na_2 . Alle anderen Natriumsalze sind in Wasser löslich. Dass Natriumplatinchlorid, $\text{PtCl}_6\text{Na}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, in Wasser, sowie Alkohol leicht löslich ist und durch diese Eigenschaft von dem in Alkohol unlöslichen Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 , getrennt werden kann, wurde bereits pag. 27, Anm. 1; pag. 77 hervorgehoben. Bei der quantitativen Trennung des Natriums vom Kalium mittelst Platinchlorid muss man übrigens, wie schon pag. 77, Anm. 2 erwähnt, darauf Rücksicht nehmen, dass die tief orangerothen triklinen Säulen des $\text{PtCl}_6\text{Na}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ schon bei 100° , also bei vollständigem Eindampfen auf dem Wasserbade, ihr Krystallwasser verlieren! — Es soll hier nochmals bemerkt werden, dass das sogenannte Platinchlorid, d. h. die Auflösung von Platin in Königswasser kein PtCl_4 ist, sondern Platinchlorwasserstoffsäure, PtCl_6H_2 . Natrium-, Kaliumplatinchlorid u. s. w., sind daher Salze dieser Platinchlorwasserstoffsäure.

¹⁾ Die Lösung von Ammoniak, NH_3 , in Wasser, H_2O , darf als

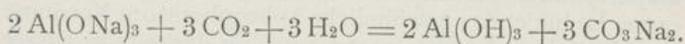
Ammoniumhydroxyd, $\text{NH}_4\text{—OH}$, aufgefasst werden: $\text{NH}_3 + \overset{\text{III}}{\text{H—OH}}$
 $= \overset{\text{V}}{\text{NH}_4\text{—OH}}$; vgl. bei Stickstoff.

²⁾ Die Fabrication von Soda aus Kryolith hat gegenwärtig in Deutschland ganz aufgehört; Kryolith benützt man jetzt fast ausschliesslich zur Herstellung von »Milchglas«. — In neuerer Zeit wird Soda sowohl, wie Aetznatron technisch auch durch Elektrolyse von Kochsalz in wässriger Lösung gewonnen.

in Grönland in mächtigen Lagern vorkommt. Den fein gemahlene Kryolith glüht man mit kohlen-saurem Kalk, CO_3Ca , und laugt die erhaltene Schmelze mit Wasser aus:



Beim Auslaugen hinterbleibt unlösliches Fluorcalcium, CaF_2 , und Natriumaluminat, $\text{Al}(\text{ONa})_3$, geht in Lösung. Letzteres wird durch Einleiten von Kohlendioxyd zersetzt:



Das gefällte Aluminiumhydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})_3$, dient weiterhin zur Darstellung von Alaun und anderer Aluminiumsalze (siehe Aluminium); die Lösung von CO_3Na_2 bringt man durch theilweises Verdampfen zum Krystallisiren.

Das Natriumcarbonat, CO_3Na_2 , zerfließt nicht an der Luft — cf. pag. 65 — es schmeckt und reagirt alkalisch. Bei mässiger Rothgluth schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, wobei etwas Kohlendioxyd entweicht. In Verbindung mit dem Bicarbonat, CO_3NaH , bildet es ein Mineral, $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{CO}_3\text{NaH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welches Trona oder Urao genannt wird, sich in Ungarn, Egypten, Ostindien, Amerika findet und von den Alten als »nitrum« (in der Bibel »neter«) bezeichnet wurde.

Durch Zusammenschmelzen von calcinirter Soda mit Quarz (SiO_2) unter Zusatz von etwas Holzkohlepulver entsteht eine durchsichtige, farblose, glasartige Masse, das **Natronwasserglas**,¹⁾ $\text{Si}_4\text{O}_9\text{Na}_2$, kiesel-saures Natrium, *Natriumtetrasilicat*, welches, fein gepulvert, leicht in Wasser löslich ist.

Wird Borsäure, $\text{B}(\text{OH})_3$, mit Sodalösung gekocht oder mit Soda geschmolzen, dann erhält man beim Umkrystallisiren aus Wasser **Borax**, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, borsaures Natrium, *Natriumtetraborat* [Natrium biboricum, Natrium biboracicum], grosse monokline

¹⁾ Liquor Natrii silicici ist officinell. — Ueber die Salze ist des Weiteren stets noch bei den betreffenden Säuren nachzusehen; für Wasserglas also bei Kiesel-säure, für Borax bei Borsäure u. s. f.

Prismen. Der Borax findet sich in einigen Seen Thibets, Indiens und Californiens und wurde früher unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. Er reagirt alkalisch und löst sich in 14 Theilen kaltem Wasser.

Von den Phosphaten¹⁾ des Natriums, welche sich vor den Kaliumphosphaten durch geringere Löslichkeit und bessere Krystallisation auszeichnen, ist das bekannteste das **einfach saure phosphorsaure Natrium**, *secundäres Natriumphosphat*, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Natrium phosphoricum. Es bildet das gewöhnliche »phosphorsaure Natrium« des Handels und wurde zuerst aus Urin dargestellt; ausser in diesem kommt es auch in anderen thierischen Flüssigkeiten vor. Man gewinnt es durch Zusetzen von Soda zu kochender Phosphorsäure, so lange Kohlendioxyd entweicht, und Krystallisation der abgeklärten Flüssigkeit. Es verwittert sehr rasch, löst sich in 4 bis 5 Theilen Wasser und besitzt schwach alkalische Reaction.

Für die Technik ist noch wichtig das **salpetersaure Natrium**, NO_3Na , *Natriumnitrat* [Natrium nitricum], Chilialpeter²⁾. Er wird von Südamerika, wo er sich an der Grenze von Chile und Peru in grossen Ablagerungen vorfindet, in rohem Zustande eingeführt und dient, ausser als werthvolles Düngemittel, zur Herstellung von Salpetersäure, NO_3H , und Kalialpeter, NO_3K ; siehe diese. Er krystallisirt in würfelförmlichen Rhomboëdern, weshalb er auch cubischer Salpeter

¹⁾ Das *tertiäre Natriumphosphat*, $\text{PO}_4\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, normales phosphorsaures Natrium, wird erhalten, wenn man das gewöhnliche phosphorsaure Natrium, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, mit der Hälfte seines Gehaltes an Aetznatron versetzt und durch Eindampfen krystallisirt. Die sechsseitigen Säulen des Salzes reagiren alkalisch. — Das *primäre Natriumphosphat*, $\text{PO}_4\text{NaH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, zweifach saures phosphorsaures Natrium, aus wässriger Phosphorsäure und der erforderlichen Menge Soda dargestellt, bildet rhombische Krystalle von saurer Reaction. Letztere ertheilt es auch dem Harne der Fleischfresser, in welchem es sich, wie das secundäre Phosphat, vorfindet.

²⁾ Da der Chilialpeter entstanden ist aus Meeresalgen (durch Fäulnisbakterien bildet sich zuerst aus Pflanzeneiweiss, etc. Ammoniak, welches durch weitere Bacterienthätigkeit in Salpetersäure verwandelt wird), so enthält er stets Jod; letzteres wird im Salpeter nachgewiesen, vermittelt Zinnchlorür und Salzsäure, wobei es sich braun ausscheidet.

genannt wird. Aus der Luft zieht er Feuchtigkeit an¹⁾ und ist daher zur Fabrication von Schiesspulver nicht verwendbar. In Wasser ist er leicht löslich, etwas leichter als Kalisalpeter.

In der I. Gruppe des Systems schliessen sich, entsprechend der doppelten Periodicität der grossen Perioden — cf. pag. 24, Anm. 3. — an das Natrium die Metalle Kupfer, Silber, Gold.²⁾ Gleich jenem, liefern diese drei Elemente Verbindungen der Form

I

R_2O resp. RX , in welchen sie einwerthig auftreten. Mehrere dieser Verbindungen sind isomorph, so krystallisiren Silbersulfat und Natriumsulfat rhombisch, Chlorsilber, Kupferchlorür und Chlornatrium regulär, u. s. f. Es bilden die drei Metalle den Uebergang von den schwer schmelzbaren und nicht flüchtigen Elementen der VIII. Gruppe²⁾, Kobalt, Palladium, Platin zu den Elementen der unpaaren Reihen der II. Gruppe, nämlich dem leicht schmelzbaren, flüchtigen Zink und Cadmium, sowie dem leichtflüchtigen Quecksilber, so dass Kupfer, Silber, Gold in Bezug auf Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und auch in den übrigen Eigenschaften eine mittlere Stellung zwischen beiden Elementenreihen einnehmen. Aber es unterscheiden sich letztere Metalle in noch bedeutenderem Maasse von dem Natrium, als in der II. Gruppe Zink, Cadmium, Quecksilber von

¹⁾ Auch *Lithiumnitrat*, NO_3Li , ist zerfliesslich und mit Chilisalpeter isomorph — cf. pag. 65.

²⁾ Vgl. auch pag. 25 f. — Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass Mendelejeff bei Aufstellung des Systems die Elemente Kupfer, Silber, Gold neben Kobalt, Palladium, Platin in die VIII. Gruppe einreichte, dieselben aber, allerdings in Klammern, zugleich in der I. Gruppe als Atomanaloga des Natriums aufführte.

Mendelejeff wies dadurch auf die Schwierigkeiten hin, die bei der Einreihung der drei Elemente: Kupfer, Silber, Gold, in die I. Gruppe zu Tage treten, welche Einreihung auch nur dann statthaft ist, wenn man die Verbindungen gerade des *einwerthigen* Kupfers, Silbers und Goldes für diese Metalle als besonders charakteristisch betrachtet. Uebrigens sprechen physikalische Eigenschaften, wie elektrisches Leitungsvermögen, Diamagnetismus des Kupfers, Silbers und Goldes, dafür, dass diese drei Elemente nicht wohl in die VIII. Gruppe gestellt werden dürfen.

dem Magnesium differiren, was mit der von den Alkalien und alkalischen Erden zum Magnesium resp. Beryllium successive fortschreitenden Abschwächung des basischen Charakters zusammenhängt. Im Gegensatz zu dem Leichtmetalle Natrium gehören Kupfer, Silber, Gold zu den Schwermetallen, und zwar erreicht bemerkenswerther Weise bei ihnen die Leitungsfähigkeit für Wärme, wie Electricität ein Maximum.

Kupfer.

Cu = 63.1.

In gediegenem Zustande hat man das Kupfer¹⁾ in Nordamerika, Chile, China, Japan, in Schweden, am Ural in grossen Massen aufgefunden, häufig in der Form des Würfels oder Octaëders krystallisirend. Von seinen Erzen²⁾ sind die wichtigsten: Rothkupfererz, Cu_2O , Kupferlasur (blaues basisches Carbonat), 2CuCO_3 . $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Malachit (grünes basisches Carbonat), CuCO_3 . $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Schwarzkupfererz, CuO , ferner Kupferglanz, Cu_2S ³⁾, Kupferkies, CuFeS_2 , $(\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3)$, Buntkupfererz, $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{S}_6 = 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$, Kupferindig, CuS .

Die hüttenmännische Gewinnung⁴⁾ des Kupfers aus den oxydischen Erzen geschieht einfach durch Reduction mit Kohle, diejenige aus den geschwefelten

¹⁾ Das Kupfer war schon in den ältesten Zeiten bekannt, wurde von den Griechen und Römern von Cypern bezogen, daher auch die Benennung aes Cyprium, Cuprum und bei den Alchemisten Venus.

²⁾ Die natürlichen Verbindungen der Schwermetalle werden Erze genannt; sie finden sich meist als Gänge oder Adern in den krystallinen Gesteinsarten, besitzen gewöhnlich ein hohes specifisches Gewicht und häufig Metallglanz.

³⁾ Kupferglanz, Cu_2S , ist auch ein Bestandtheil der sog. *Fahlerze*, welche ausserdem Schwefelverbindungen von Arsen, Antimon, Eisen, Zink, Blei, Wismuth, Silber und Quecksilber enthalten; siehe bei Antimon.

⁴⁾ Oxydische Erze des Kupfers werden mit Kohle resp. Kohle und schlackebildendem Zuschlag in Schachtöfen zusammengeschmolzen; es resultirt so das »Schwarzkupfer«. Letzteres schmilzt man nun in Flammöfen unter Anwendung des Gebläses, wobei noch vorhandener Schwefel verbrennt, fremde Metalle sich oxydiren und zum Theil als Silicate in die Schlacke gehen: »Garkupfer«. Die schwefelhaltigen

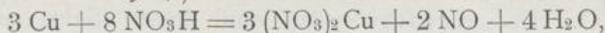
Erzen ist bedeutend complicirter. Chemisch reines Kupfer erhält man durch Reduction von reinem Kupferoxyd im Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrom bei erhöhter Temperatur — cf. pag. 48, Anm. 1 — sowie durch Elektrolyse einer Lösung von reinem Kupfersulfat.

Das Kupfer ist das einzige Metall von rother Farbe. Es besitzt starken Glanz, ist schweisssbar, sehr geschmeidig, dehnbar und liefert, mit andern Metallen zusammengeschnolzen, vielfach benutzte Legirungen¹⁾.

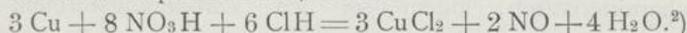
Erze des Kupfers werden zunächst geröstet, dann mit Kieselsäurehaltigem Zuschlag geschmolzen. Bei diesem Einschmelzen setzt sich das Kupferoxyd mit dem noch vorhandenen Schwefeleisen um zu Schwefelkupfer und Eisenoxyd, welches letzteres in die Schlacke übergeht. Den so erhaltenen »Kupferstein« röstet man abermals und schmilzt ihn hierauf ein; es reagirt das Kupferoxyd mit dem Kupfersulfat: $2\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{S} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$, und es entsteht »Schwarzkupfer«, das wieder vor dem Gebläse niedergeschmolzen wird. — Neuerdings verarbeitet man häufig, namentlich »arme« Kupfererze auf nassem Wege, indem man das Kupfer aus den Erzen mit Säuren löst oder aus den oxydirten Erzen vermittelst schwefeliger Säure, SO_2 , und Wasserdampf extrahirt. In die erhaltene Kupfersalzlösung werden Eisenabfälle eingelegt, wodurch Kupfer niederfällt und Eisen in Lösung geht: »Cementkupfer«.

¹⁾ Zu Gusswaren kann man nur Legirungen des Kupfers benutzen, da reines Kupfer beim Abkühlen sich ungleichmässig zusammenzieht und daher die Formen nicht ausfüllt. Am wichtigsten sind: Messing; gelbes Messing enthält 70 Theile Kupfer und 30 Theile Zink, rothes Messing 85 Theile Kupfer und 15 Theile Zink; Tomback ist z. B. rothes Messing und wird, schwach vergoldet, Talmi genannt, während das als Schiffsbeschlag dienende Muntzmetall sich an das gelbe Messing anschliesst; 5.5 Theile Kupfer, legirt mit 1 Theil Zink, liefert das unechte Blattgold. — Bronzen: die Kanonenbronce enthält ausser Kupfer 10 Procent, das Glockenmetall 20 bis 25 Procent Zinn; in den modernen Bronzen ist meist auch Zink und Blei, die antiken Bronzen dagegen bestehen aus fast reinem Kupfer; in den deutschen Kupfermünzen kommt auf 95 Procent Kupfer, 4 Procent Zinn und 1 Procent Zink; die Phosphorbronce enthält neben 90 Theilen Kupfer, 9 Theilen Zinn, 0.5 bis 0.8 Theile Phosphor, die Siliciumbronce an Stelle von Phosphor Silicium, die Manganbronce neben 70 Procent Kupfer 30 Procent Mangan, die Aluminiumbronce 88 bis 95 Procent Kupfer 5 bis 12 Procent Aluminium. — In den deutschen Nickelmünzen kommt auf 75 Procent Kupfer 25 Procent Nickel; die schweizerischen Nickelmünzen zu 20 centimes aber sind reines Nickel; Neusilber oder Argentan heisst eine Legirung von Kupfer, Nickel und Zink, welche, galvanisch versilbert, Chinasilber (Packfong), Alfénide, Christofle u. s. f. genannt wird.

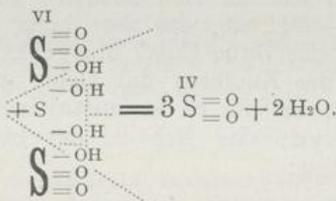
verdünnte Salpetersäure, NO_3H , löst es schon in der Kälte zu Cuprinitrat, $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$, unter Bildung von Stickoxyd,¹⁾ NO :



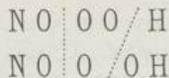
mit Königswasser, einem Gemisch von drei Theilen Salzsäure und einem Theil Salpetersäure, entsteht beim Erhitzen Cuprichlorid, CuCl_2 :



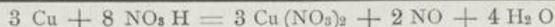
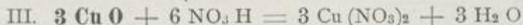
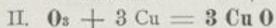
Die Einwirkung von Säuren auf Kupfer liefert demnach die Kupferoxyd- oder Cuprisalze,³⁾ welche von dem schwarzen **Kupferoxyd**, *Cuprioxyd*, CuO , sich ableiten. In diesen ist das Kupfer zweiwerthig, während



¹⁾ Bei der Einwirkung auf Metalle dissociirt die Salpetersäure, NO_3H , gewöhnlich derart, dass zwei Moleküle derselben zerfallen in 2NO , H_2O und O_3 :



Der freiwerdende Sauerstoff oxydirt die Metalle zunächst und die entstandenen Oxyde lösen sich in der überschüssigen Salpetersäure zu Nitraten; also:

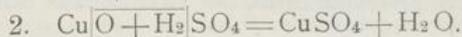
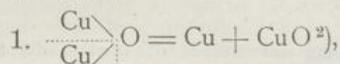


²⁾ Die Wirkungsweise von Königswasser ist die gleiche, wie von freiem Chlor, denn: $2 \text{NO}_3\text{H} + 6 \text{ClH} = 6 \text{Cl} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$; die freiwerdenden 6 Atome Cl verwandeln dann z. B. 3 Atome Cu in 3CuCl_2 — $6 \text{Cl} + 3 \text{Cu} = 3 \text{CuCl}_2$.

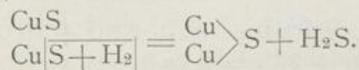
³⁾ Daraus folgt denn auch, dass die gewöhnlichen Kupfersalze des Handels, wie z. B. Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Kupferoxydsalze sind.

in den Kupferoxydul- oder Cuproverbindungen das Kupfer als einwerthiges Element fungirt. Letztere Salze deriviren von dem rothen **Kupferoxydul**, *Cuprooxyd*, Cu_2O . Das Kupferoxydul und dessen Salze sind, obwohl die Cuproverbindungen meist nur bei Reactionen mit Kupferoxydsalzen erhalten werden, für die Stellung des Kupfers in der I. Gruppe des periodischen Systems charakteristisch, indem sie den Verbindungsformen, $\overset{\text{I}}{\text{R}_2\text{O}}$ resp. $\overset{\text{I}}{\text{RX}}$, entsprechen.

Das rothe Cuprooxyd, Cu_2O , entsteht beim Erwärmen einer alkalischen Kupferoxydsalzlösung¹⁾ mit arseniger Säure, As_2O_3 , oder Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; dabei scheidet sich zunächst gelbes Cuprohydroxd, $\text{Cu}-\text{OH}$, ab, das aber beim stärkeren Erhitzen rasch in das rothe Cu_2O übergeht. An der Luft verändert sich das Kupferoxydul nicht; mit Sauerstoffsäuren erwärmt, zerfällt es in metallisches Kupfer und Kupferoxyd, das sich in der betr. Säure zu Cuprisalz auflöst:



Man kann auch das dem Cu_2O analoge Sulfid, das **Kupfersulfür**, *Cuprosulfid*, Cu_2S , künstlich darstellen und zwar durch Verbrennen von Kupfer im Schwefeldampf, sowie durch Erhitzen eines Gemenges von Kupfersulfid, CuS , mit Schwefel im Wasserstoffstrome:



¹⁾ Eine alkalische Kupferoxydsalzlösung kann deshalb dargestellt werden, weil arsenige Säure oder gewisse organische Substanzen, wie Weinsäure, Glycerin etc., die Fällung des Kupfers durch Alkalien verhindern. Die **Fehling'sche Lösung**, welche als Reagens auf Traubenzucker und ähnliche Zuckerarten verwendet wird, enthält CuSO_4 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \text{KNa}$ (Seignettesalz) und NaOH .

²⁾ Analog verhält sich das Quecksilberoxydul, Hg_2O , welches die Zersetzung: $\text{Hg}_2\text{O} = \text{HgO} + \text{Hg}$, schon im Lichte oder bei gelindem Erwärmen erleidet.

Letztere Bildungsweise des Cu_2S verwerthete Rose bei seiner Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers.

Von den Cuprosalzen ist besonders wichtig das **Kupferchlorür**, *Cuprochlorid*, CuCl , welches sich bildet beim Kochen einer Kupferchloridlösung mit metallischem Kupfer,¹⁾ $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} = 2\text{CuCl}$, oder beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Kupfer, $\text{Cu} + \text{ClH} = \text{CuCl} + \text{H}$. In concentrirter Salzsäure ist es löslich¹⁾ und wird aus dieser Lösung durch Wasser als weisses,²⁾ glänzendes Pulver gefällt; auch in Ammoniakflüssigkeit

¹⁾ Aehnlich ist die Darstellungsmethode des Kupferchlorürs durch Kochen von fein vertheiltem Kupfer mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, wobei man eine für die Gasanalyse direct verwendbare Lösung von CuCl in HCl erhält. Sowohl die salzsaure, als auch die ammoniakalische Lösung des Kupferchlorürs besitzen nämlich die merkwürdige Eigenschaft, Kohlenoxydgas, CO , zu absorbiren; in der Gasanalyse benützt man jedoch meist nur die salzsaure Lösung. Aus dieser scheiden sich, wenn man sie mit CO sättigt, farblose Blättchen, $2\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ab.

²⁾ Auch die übrigen Halogenverbindungen des einwerthigen Kupfers bilden weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge, so z. B. **Kupferjodür** *Cuprojodid*, CuJ . Dasselbe entsteht, neben freiem Jod, welches die Flüssigkeit braun färbt, beim Zusatz von Jodkaliumlösung, JK , zu einer Lösung von Kupfervitriol,

$\text{CuSO}_4 - : \text{Cu} \begin{array}{|c|} \hline \text{SO}_4 \\ \hline \text{K} \\ \hline \end{array} \text{J} = \text{SO}_4\text{K}_2 + \text{Cu} \begin{array}{|c|} \hline \text{J} \\ \hline \end{array}$; das zuerst gebildete

CuJ_2 zerfällt aber im Moment der Fällung in $\text{CuJ} + \text{J}$; entfernt man letzteres durch schweflige Säure, $\text{SO}_2 - : 2\text{J} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{JH} + \text{SO}_4\text{H}_2$, dann kommt die weisse Farbe des Niederschlags zum Vorschein. Eine mit SO_2 versetzte Lösung von CuSO_4 , welche schwefelsaures Kupferoxydul enthält, fällt sofort weisses CuJ . — Ebenso ist **Kupfercyanür**, *Cuprocyanid*, CNCu , weiss, in Wasser unlöslich. Cyankalium, CNK , gibt mit CuSO_4 zunächst röthliches Kupfercyanid, $(\text{CN})_2\text{Cu}$, das bald in grünes Kupfercyanür-cyanid, $(\text{CN})_4\text{Cu}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{CNCu} \cdot (\text{CN})_2\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, übergeht. Erwärmen oder SO_2 verwandelt das grüne Cyanürcyanid rasch in weisses Kupfercyanür, CNCu , welches in überschüssigem Cyankalium leicht löslich ist, und zwar zu $\text{CNCu} \cdot 2\text{CNK}$ resp. $\text{CNCu} \cdot 3\text{CNK}$. Aus der cyankalischen Lösung fällt Schwefelwasserstoff kein Schwefelkupfer aus, weil dieses in Cyankaliumlösung leicht sich auflöst, während aus der cyankalischen Cadmiumlösung, $(\text{CN})_2\text{Cd} \cdot 2\text{CNK}$, Schwefelwasserstoff, gelbes Cadmiumsulfid, CdS , abscheidet: *Trennung von Kupfer und Cadmium!* — Rhodankalium, CNSK , gibt mit Kupferoxydsalzlösung zunächst schwarzes Kupferrhodanid,

löst es sich leicht auf. Am Licht wird es schwarz, an feuchter Luft oxydirt es sich zu grünem basischem Chlorid, $\text{Cl}-\overset{\text{II}}{\text{Cu}}-\text{OH}$.¹⁾

Wie das Cuprooxyd, $\overset{\text{I}}{\text{Cu}_2\text{O}}$, besitzt auch das Cuprioxyd, $\overset{\text{II}}{\text{CuO}}$, nur basischen Charakter. Das Cuprioxyd selbst wird dargestellt durch Erhitzen von Kupfer an der Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre, ferner durch Glühen des Cuprinitrates, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, resp. der basischen Cupricarbonate, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ und $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, oder schliesslich durch Glühen des grünlichblauen Cuprihydroxydes, $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Es bildet das Cuprioxyd ein braunschwarzes, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Säuren aber leicht löslich ist. Bei höherer Temperatur gibt es in Gegenwart oxydirbarer Körper Sauerstoff ab, verbrennt z. B. organische Substanzen, wenn dieselben mit Kupferoxyd gemengt erhitzt werden, und wird deshalb in der organischen Chemie zur *Elementaranalyse*²⁾ benützt. Sein

$(\text{CNS})_2\text{Cu}$; durch Erwärmen oder auf Zusatz von SO_2 wird dieses in weisses **Kupferrhodanür**, *Cuprorhodanid*, CNSCu , verwandelt. Auf letzterer Reaction beruht die volumetrische Bestimmung des Kupfers nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammon- resp. $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung.

¹⁾ Bei ca. 1000° geht Kupferchlorür in Dampf über; seine Dampfdichte entspricht der Formel $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 = 2\text{CuCl}$. — Ob wohl Dampfdichtebestimmungen bei sehr hoher Temperatur die einfache Molekulargrösse, CuCl , ergeben würden? — Wenigstens beweisen in einer Atmosphäre von Sublimat ausgeführte Dampfdichtebestimmungen des dem Kupferchlorür sehr ähnlichen Calomels für letzteres die Formel, HgCl , so dass auch durch die Analogie beider Salze die Einwerthigkeit des Kupfers in dessen Oxydulverbindungen sehr wahrscheinlich gemacht wird.

²⁾ Durch die Elementaranalyse, wobei die abgewogene Substanz durch glühendes Kupferoxyd zur Verbrennung gelangt, lässt sich der Gehalt der Substanz an Kohlenstoff, Wasserstoff und auch Stickstoff direct bestimmen. Nur müssen im letzteren Falle die Verbrennungsgase über glühende Kupferspäne geleitet werden, damit etwa gebildete Oxyde des Stickstoffs sich zersetzen, da der Stickstoff als solcher volumetrisch bestimmt wird. Den Kohlenstoff wiegt man als Kohlendioxyd, CO_2 , welches man im »Kaliapparat« durch Aetzkali absorbiren lässt, den Wasserstoff als Wasser, H_2O , das im »Chlor calciumrohr« zurückgehalten wird.

Hydrat, das **Kupferhydroxyd**, *Cuprihydroxyd*, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ¹⁾ entsteht auf Zusatz von Alkalilaugen zu kalter Kupferoxydsalzlösung als voluminöser, grünlichblauer Niederschlag: $\text{CuSO}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Beim Kochen wird das grünlichblaue Cuprihydroxyd braunschwarz, indem durch Wasserabspaltung das Hydrat, $2 \text{CuO} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, resultirt.²⁾ Die Anwesenheit von Weinsäure, Citronensäure, Glycerin, sowie anderer mehrwerthiger Alkohole verhindert jedoch die Fällung des Kupferhydroxydes durch Alkalien; Fehling'sche Lösung — cf. pag. 104, Anm. 1. — In Ammoniak löst sich das Kupferhydroxyd leicht, das Kupferoxyd schwierig auf zu einer schön blauen Lösung von Kupferoxydammoniak, $\text{CuO} \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{ONH}_4)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, welche Flüssigkeit unter dem Namen Schweizer's Reagens zur Prüfung auf Cellulose Verwendung findet; das Kupferoxydammoniak hat nämlich die Eigenschaft, Cellulose, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, aufzulösen.

Die dem Kupferoxyd, CuO , entsprechenden Cuprisalze sind wasserhaltig blau oder grün, wasserfrei meist farblos. Das gewöhnlichste Kupferoxydsalz ist der **Kupfervitriol**, **schwefelsaures Kupferoxyd**, *Cuprisulfat*, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, welches grosse, blaue, in 2.5 Theilen kalten Wassers lösliche, trikline Krystalle bildet. Von dem Krystallwasser des Kupfervitriols entweichen vier Moleküle bei 100° , das fünfte geht oberhalb 200° weg;³⁾ es hinterbleibt ein weisses, sehr

¹⁾ Das Kupferhydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ist aufzufassen als $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, d. h. als die chemische Verbindung von 1 Molekül CuO mit 1 Molekül H_2O , welcher Verbindung die Constitution, $\text{Cu} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, zukommt.

²⁾ $3 \text{Cu}(\text{OH})_2 = 2 \text{CuO} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Constitution des braunschwarzen Hydrates ist, $\text{HO} - \text{Cu} \begin{array}{c} \text{II} \\ | \end{array} - \text{O} - \text{Cu} \begin{array}{c} \text{II} \\ | \end{array} - \text{O} - \text{Cu} \begin{array}{c} \text{II} \\ | \end{array} - \text{OH}$. Es muss übrigens bemerkt werden, dass die Fällung des Kupfers durch Alkalilaugen erst dann quantitativ ist, wenn durch Kochen das grünblaue Hydroxyd sich vollkommen in das braunschwarze Hydrat verwandelt hat.

³⁾ Wird der wasserfreie Kupfervitriol weiter erhitzt, so entweicht bei Rothgluth ein Theil seiner Schwefelsäure, die Zersetzung

hygroskopisches Pulver des wasserfreien Kupfer-
vitriols, das zur Darstellung von wasserfreiem Alkohol
benutzt wird. Technisch gewinnt man den Kupfer-
vitriol aus den sog. »Cementwässern«,¹⁾ dann durch sorgfältiges
Rösten schwefelhaltiger Kupfererze und Auslaugen des
Röstgutes mit Wasser; das Rohproduct [Cuprum sul-
furicum crudum], wird durch mehrfaches Umkrystalli-
siren gereinigt [Cuprum sulfuricum purum]. Das
reine Salz erhält man auch direkt durch Auflösen von
Kupfer in heisser, concentrirter Schwefelsäure; cf. pag. 102:
 $\text{Cu} + 2 \text{SO}_4 \text{H}_2 = \text{SO}_4 \text{Cu} + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$. Obwohl der
Kupfervitriol nur mit fünf Molekülen Wasser triklin
krystallisirt, während die Krystalle der anderen Vitriole²⁾

ist aber erst bei Weissgluth vollständig: $\text{CuSO}_4 = \text{CuO} + \text{SO}_3$,
und $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{O}$, indem bei der hohen Temperatur SO_3 theilweise
in $\text{SO}_2 + \text{O}$ dissociirt. — Eine ähnliche Zersetzung erleidet der Kupfer-
vitriol, wenn man ein Kryställchen am Platindraht in der Bunsen-
Flamme erhitzt; der Platindraht bedeckt sich mit schwarzem Kupfer-
oxyd, das die Flamme nicht färbt. Bringt man nun auf das
Kupferoxyd eine Spur Salzsäure, oder irgend eine halogenhaltige
organische Substanz, so entsteht beim Einführen in die Flamme
sofort die schön grüne Kupferflamme, da sich flüchtiges Kupfer-
halogenid, CuCl_2 u. s. f., gebildet hat: *Nachweis der Halogene in
organischen Substanzen*. — Die schön grüne Flammenfärbung,
welche Kupferverbindungen nach dem Befeuchten mit Salzsäure
hervorrufen, kann überhaupt zur *Erkennung des Kupfers* Anwendung
finden.

¹⁾ Unter Cementwasser versteht der Bergmann die in ver-
lassenen Stollen sich sammelnden Wassermengen. Enthält das anliegende
Gestein schwefelhaltige Kupfererze, so löst das durchsickernde Wasser
Schwefelkupfer unter gleichzeitiger Oxydation zu Kupfervitriol, wodurch
letzteres dem Cementwasser zugeführt wird.

²⁾ Die Vitriolmetalle, $\overset{\text{II}}{\text{Cu}}$, $\overset{\text{II}}{\text{Mg}}$, $\overset{\text{II}}{\text{Zn}}$, $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}$, $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$, $\overset{\text{II}}{\text{Co}}$, $\overset{\text{II}}{\text{Ni}}$, be-
sitzendie analoge Eigenschaft, dass ihre Salze mit
Ammoniumsätzen Doppelsätze bilden, welche durch
Ammoniak nicht zersetzt werden. Dazu gehören auch die
Ammonsulfat-Doppelsätze, $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot$
 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$, ferner $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$ etc., und es ist
sehr interessant, dass auch diese Analogie beweist, welch'
ein verschiedenes Verhalten ein und dasselbe Element zeigt,
je nach seiner Valenz, d. h. je nach der Oxydationsstufe, in
welcher es sich befindet, z. B. in der zweiwerthigen Form, also
als *Eisenoxydul*, ist das Eisen durchaus ähnlich dem ebenfalls zwei-
werthigen Magnesium; das dreiwerthige Eisen dagegen, also

sieben Moleküle Wasser enthalten und dem rhombischen System angehören, bildet der Kupfervitriol dennoch, gleich jenen, die charakteristischen, monoklinen Doppel-

salze, $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SO}_4 \cdot \overset{\text{I}}{\text{M}_2}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in welchen $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{Cu, Mg,}$

$\overset{\text{I}}{\text{Zn, Mn, Fe, Co, Ni, und M}} = \text{K oder NH}_4$ ist. Die Vitriole besitzen demnach eine analoge Constitution und zeigen ausser dem Isomorphismus ihrer Alkalisulfat-Doppelsalze auch darin eine Uebereinstimmung, dass ein Molekül des Krystallwassers fester gebunden¹⁾ erscheint, indem dasselbe erst oberhalb 200° ausgetrieben werden kann.

Auf Zusatz von Ammoniak zu einer Kupfervitriollösung entsteht zuerst ein grüner Niederschlag von basischem Salz, der sich rasch in grünlich-blaues Hydroxyd verwandelt und im Ueberschuss von Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit sich auflöst:²⁾ diese Bildung der blauen Lösung mit Am-

Eisen in der Oxydform, verhält sich vollkommen verschieden — u. A. wird eine auch mit viel Ammonsalz versetzte Eisenoxydsalzlösung durch kochendes Ammoniak gefällt — und besitzt grosse Aehnlichkeit mit dem Aluminium, so dass in Bezug auf seine Eigenschaften, wie

sie in den Verbindungen zum Vorschein kommen, das Fe dem $\overset{\text{II}}{\text{Mg}}$ und das Fe dem Al näher steht, als das Fe dem Fe; vgl. bei Magnesium, Aluminium, Eisen, u. s. f.

¹⁾ Dieses fester gebundene Wasser wird *Constitutionswasser* genannt.

²⁾ Auch in ihrem Verhalten gegen Ammoniak weisen die Vitriolmetalle, $\overset{\text{II}}{\text{Cu, Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni}}$, resp. deren Salze eine ganz bestimmte Analogie auf: Fügt man nämlich Ammoniak zu der neutralen Lösung ihrer Salze, so wird stets nur ein Theil des vorhandenen Metalles als Hydroxyd gefällt, ein anderer Theil bleibt als die vorhin erwähnten, durch Ammoniak nicht zersetzbaren Doppelsalze gelöst. Es zerfallen jedoch die Vitriolmetalle nach ihrem Verhalten gegen Ammoniak in zwei Gruppen derart, dass die Salze derjenigen Vitriolmetalle, deren Sulfate mit Ammoniak Additionsproducte der Form $\text{RSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ liefern, sich in überschüssigem Ammoniak leicht und vollkommen lösen: *Cu, Zn, Co, Ni*, während bei den Salzen von *Mg, Mn, Fe*, dies nicht der Fall ist.

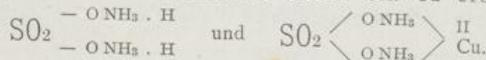
moniak ist eine *sehr empfindliche Reaction auf Kupfersalze*.¹⁾

Aus der blauen Lösung fällt Alkohol dunkelblaue Prismen des Kupfersulfatammoniaks, $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das cuprum sulfuricum ammoniatum der Apotheken. Die blauen Prismen verlieren, auf 150° erhitzt, Wasser und Ammoniak, wodurch sie in das grüne Pulver von Cuprammoniumsulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$,²⁾ übergehen.

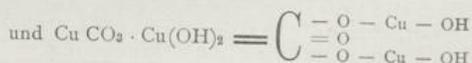
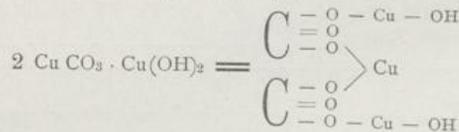
Fügt man zu einer Kupfervitriollösung in der Kälte Alkalicarbonat hinzu, so wird ein Niederschlag von *blauem basischem Cupricarbonat*, $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$,³⁾ hervorgerufen, das natürlich als Kupferlasur⁴⁾ vorkommt. Nach längerem Stehen oder durch heisse Fällung erhält man das *grüne basische Cupricarbonat*, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$,³⁾ letzteres findet sich in der Natur als Malachit

¹⁾ Das empfindlichste Reagens auf Kupferverbindungen ist jedoch Ferrocyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$, welches mit Cuprisalzen einen rothbraunen, in verdünnten Säuren unlöslichen, durch Alkalien oder starke Säuren zersetzbaren Niederschlag von *Ferrocyankupfer*, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Cu}_2$, gibt: $2 \text{CuSO}_4 + \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4 = \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Cu}_2 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4$; bei Anwesenheit einer sehr geringen Menge Kupfersalz färbt sich die Flüssigkeit röthlich.

²⁾ Cuprammoniumsulfat wird der Körper deshalb genannt, weil man ihn auffasst als ein Ammoniumsulfat, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, in welchem zwei Ammonium-Wasserstoffe durch ein Cu ersetzt sind:



³⁾ Die Constitutionsformeln sind:



⁴⁾ Kupferlasur darf nicht mit dem Lasurstein, dem natürlich vorkommenden Ultramarin (siehe bei Aluminium) verwechselt werden.

und bildet den grünen Ueberzug der Broncestatuen, den sog. Kupferrost, Patina, Aerugo nobilis; cf. pag. 102. Das normale Cupricarbonat, CO_3Cu , ist demnach nicht bekannt.

Secundäres Cupriarsenit, AsO_3HCu , ist der schön hellgrüne Niederschlag, welchen metarsenigsäure Alkalien, AsO_2K oder AsO_2Na , in einer Kupferoxydsalzlösung hervorrufen. Unter dem Namen Scheele'sches Grün fand der Körper früher als Malerfarbe Verwendung.

Durch Schwefelwasserstoff wird aus sauren oder alkalischen Kupferoxydsalzlösungen braunschwarzes **Schwefelkupfer**, CuS , *Cuprisulfid* ausgefällt. In verdünnten Säuren, in Schwefelkalium, K_2S , ist das Schwefelkupfer unlöslich, in gelbem Schwefelammon, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, etwas und in Salpetersäure, NO_3H , sowie in Cyankalium, CNK, leicht löslich.¹⁾ Erhitzen eines Gemenges mit Schwefel im Wasserstoffstrome führt das Schwefelkupfer über in Cu_2S — cf. pag. 104 — Eindampfen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid und Verglühen des Rückstandes in CuO . Beim Liegen an der Luft oxydirt sich das feuchte Schwefelkupfer allmählich zu Cuprisulfat: $\text{CuS} + \text{O}_4 = \text{CuSO}_4$.

Eisen oder Zink scheiden aus kupferhaltigen Lösungen metallisches Kupfer ab.²⁾

Der Kupfervitriol findet Verwendung in der Galvanoplastik, eine Schmelze desselben mit gleichen Theilen Kaliumalaun, Kaliumnitrat und Campher ist officinell unter dem Namen Kupferalaun [Cuprum aluminatum, Lapis divinus].

¹⁾ Durch die Löslichkeit in Salpetersäure unterscheidet sich das CuS vom Schwefelquecksilber, HgS , durch die Löslichkeit in CNK vom Schwefelcadmium, CdS , durch die Unlöslichkeit in Schwefelalkalien von den Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons und Zinns.

²⁾ Auch diese Reaction kann zur *Aufindung des Kupfers* in Lösungen dienen. Auf trockenem Wege erkennt man die Kupferverbindungen durch Schmelzen mit Soda auf Kohle, wobei man rothe Metallflitter erhält, ferner in der Borax- oder Phosphorsalzperle, welche durch Kupferoxyd blaugrün, durch Kupferoxydul (Zusatz von etwas metallischem Zinn!) roth gefärbt wird.

Handwritten notes:
 Gemeinf. Grün
 $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 + (\text{K}_2\text{CO}_3)_2$

Das nächste Atom-Analogon des Kupfers, das

Silber,

Ag = 107.93

kommt in der Natur, wie jenes gediegen vor, und zwar in grösseren oder kleineren Stücken, baumförmig, drahtförmig, sowie regulär krystallisirt, ferner als Silberglanz, Ag_2S , als Silberkupferglanz, $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, als lichtiges Rothgültigerz, Proustit, $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S} = 2\text{As}(\text{SAg})_3$, als dunkles Rothgültigerz, Pyrargyrit, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S} = 2\text{Sb}(\text{SAg})_3$, als Silberantimonglanz, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S} = 2\text{SbS}(\text{SAg})$, seltener als Hornsilber, AgCl . Meist enthält der Bleiglanz und die Schwefelkupfererze geringe Mengen von Schwefelsilber, das auch einen Bestandtheil der silberführenden Fahlerze bildet. Hauptfundorte der Silbererze sind Californien, Chile, Mexico, Sachsen (Freiberg), Ungarn, der Altai und Nertschinsk.

Das durch ziemlich complicirte metallurgische Prozesse aus seinen Erzen gewonnene¹⁾ Silber, das Werk Silber, enthält stets in wechselnder Menge fremde Metalle,

¹⁾ Im Harz und in Sachsen gewinnt man das Silber nach dem sog. Extractionsverfahren: Die Erze werden in verkleinertem Zustande geröstet und mit kieselerdehaltendem Zuschlag verschmolzen, wobei eine Art »Kupferstein« — cf. pag. 101, Anm. — entsteht, welcher Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelsilber enthält. Derselbe wird in einem Flammenofen so lange erhitzt, bis das zuerst gebildete Ferrisulfat vollständig, das zugleich entstandene Cuprisulfat fast ganz in Oxyd übergeführt worden, worauf das bei gleicher Temperatur noch nicht zersetzte Silbersulfat dem Röstgut durch heisses Wasser entzogen wird. Aus der wässrigen Lösung fällt man das Silber mittelst Kupfer, $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + \text{Ag}_2$; Nebenproduct ist Kupfervitriol. — In Sachsen wurde früher auch nach dem sog. Amalgamations-Verfahren gearbeitet. Es werden nach diesem Verfahren die Silbererze mit Chlornatrium geröstet, wodurch alles vorhandene Silber in Chlorsilber umgewandelt wird. Die zerkleinerte Masse behandelt man hierauf mit Eisenspänen, Wasser und Quecksilber in rotirenden Fässern; das Eisen reducirt das Chlorsilber zu Silber: $2\text{AgCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Ag}_2$, welches letztere in dem Quecksilber zu »Silberamalgam« sich auflöst. Aus dem abgelassenen Silberamalgam trennt man das Silber vom Quecksilber durch Destillation; das übergegangene Quecksilber wird von Neuem benützt. In Gegenden, wo es an Brennmaterial mangelt, wie in Mexico

wie Kupfer. Um diese möglichst abzuscheiden, schmilzt man das Werksilber mit etwas Blei zusammen und treibt hierauf das Blei vor dem Gebläse ab: Feinbrennen des Silbers; vgl. in der Anm. bei »Treibarbeit«. Chemisch reines Silber erhält man durch Lösen von Werksilber oder von Silbermünzen in Salpetersäure, Fällen des Silbers aus der Lösung mittelst Salzsäure und Reduction des gut ausgewaschenen Chlorsilbers zu Metall.¹⁾

und Peru, wird die Ueberführung der Silbererze in Chlorsilber durch inniges Vermengen der Erze mit Chlornatrium bei Gegenwart von Wasser und Kupfervitriol (Magistral) ausgeführt, es entsteht hierbei Kupferchlorür, das mit Schwefelsilber sich umsetzt in Chlorsilber und Kupfersulfür: $2 \text{CuCl} + \text{Ag}_2\text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{AgCl}$. — Die Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz geschieht durch die sog. Treibarbeit oder Cupellation, welche auf der Eigenschaft des Silbers beruht, dass dieses als Edelmetall bei hoher Temperatur sich nicht oxydirt. Man schmilzt das silberhaltige Blei, das durch Rösten des Bleiglances und Glühen des Röstgutes unter Luftabschluss (siehe Blei) gewonnen wurde und alles in dem Bleiglanz vorhandene Silber enthält, bei Luftzutritt in Flammenöfen, deren Sohle aus einer porösen Masse besteht. Das zu leichtflüssigem Bleioxyd oxydirte Blei fließt theils aus den Seitenöffnungen des Treibheerdes ab, theils wird es von der porösen Sohle des Heerdes eingesogen; das im Feuer nicht oxydirbare Silber hinterbleibt in geschmolzenem Zustande, die schliesslich nur noch dünne Schicht von Bleioxyd zerreisst, so dass plötzlich die glänzende Oberfläche des geschmolzenen Silbers zum Vorschein kommt: Silberblick. Enthält das Blei weniger als ein Procent Silber, dann wird es vor dem »Cupelliren« dem »Patinsoniren« unterworfen. Zu diesem Zweck schmilzt man das metallische Blei und lässt es langsam erkalten; es krystallisirt zuerst reines Blei aus, welches mittelst Sieben ausgeschöpft wird, während die gebildete Legirung von Blei mit mehr Silber leichter schmilzt und daher flüssig bleibt; durch öfteres Wiederholen des Processes resultirt das erforderliche Blei mit ein Procent Silber, das nun cupellirt wird.

¹⁾ Die Reduction wird vorgenommen entweder durch Schmelzen des trockenen Chlorsilbers mit Soda: $2 \text{AgCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NaCl}$ und $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2 + \text{O} + \text{CO}_2$, oder durch Behandeln des feuchten Chlorsilbers mit Zink, Eisen: $2 \text{AgCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{Ag}_2$, oder schliesslich durch Erwärmen mit Natronlauge und Traubenzucker. Das mit Zink oder Eisen reducirte Chlorsilber muss aber mit Salzsäure ausgekocht und dann umgeschmolzen werden, indem man es am besten mit einer Lösung von Borax und Salpeter durchtränkt, trocknet und in der Höhlung eines Kalkstückes zum Schmelzen bringt; in gleicher Weise wird das Umschmelzen des mit Traubenzucker reducirten Silbers bewirkt.

Das Silber selbst ist ein rein weisses, sehr dehnbares,¹⁾ stark glänzendes Metall vom spec. Gew. 10.5. Es schmilzt gegen 950⁰ und absorbirt in geschmolzenem Zustande das 22fache seines Volumens Sauerstoff, welchen es aber beim Erkalten wieder abgibt — Sprätzen des Silbers — wodurch die Oberfläche des erkalteten Metalls ein höckeriges Aussehen bekommt.²⁾ In der Knallgasflamme verwandelt es sich in einen grünlichen Dampf. Als »Edelmetall« verbindet es sich nicht direct mit Sauerstoff, wie denn auch das Silberoxyd, Ag₂O, beim Erhitzen in metallisches Silber und Sauerstoff zerfällt. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, heisse concentrirte Schwefelsäure löst es zu Silbersulfat, SO₄Ag₂, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxyd: $Ag_2 + 2 SO_4H^2 = SO_4Ag_2 + SO_2 + 2 H_2O$.³⁾ In mässig concentrirter Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte zu Silbernitrat, NO₃Ag —: $3 Ag_2 + 8 NO_3H = 6 NO_3Ag + 2 NO + 4 H_2O$.³⁾ Mit den Halogenen verbindet sich das Silber direct, ebenso mit Schwefel, weshalb silberne Gegenstände in schwefelwasserstoffhaltiger Luft anlaufen.

Reines Silber ist zu weich, als dass es direct zu Geräthschaften, Münzen etc. verarbeitet werden könnte, weshalb es in der Praxis stets mit Kupfer legirt wird. Silbergeräthe oder -Schmuck enthält in Deutschland 75 Procent⁴⁾, in Oesterreich 82 Procent, in Frankreich 80 bis 95 Procent und in England 92.5 Procent Silber. Die meisten Silbermünzen bestehen aus 90 Procent Silber und 10 Procent Kupfer, die englischen Schillinge enthalten jedoch 92.5 Procent Silber.

Das Silber bildet nur ein basisches, Oxyd, das

¹⁾ Aeusserst dünn ausgeschlagen, dient es als Blattsilber [Argentum foliatum] zum Versilbern der Pillen etc.

²⁾ Je reiner das Silber ist, desto schöner zeigt es die Erscheinung des Sprätzens.

³⁾ Vgl. bei Kupfer, pag. 102 und 103.

⁴⁾ Der Gehalt an Silber in einer Legirung wurde früher durch die Anzahl Lothe ausgedrückt, die in einer Mark = 16 Loth = $\frac{1}{2}$ \mathcal{R} enthalten sind. Die deutschen Silbergeräthe mit 75 Procent Silber sind also 12löthig. Jetzt wird aber allgemein der Feingehalt von derartigen Legirungen immer auf 1000 Theile bezogen.

Silberoxyd, Ag_2O , in welchem das Silber einwerthig auftritt. Der Körper entsteht beim Hinzufügen von Alkalilaugen zu Silbersalzlösungen als dunkelbrauner pulvriger Niederschlag: $2\text{NO}_3\text{Ag} + 2\text{KOH} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_3\text{K}^1)$. In Wasser ist Silberoxyd etwas löslich und bläut daher rothes Lackmuspapier. Diese Eigenschaft sowohl, als die Thatsache, dass die Lösung von Silbernitrat neutral reagirt, beweist zur Genüge den stark basischen, fast alkaliähnlichen Charakter des Silberoxydes. Schon bei 250° zersetzt sich das Silberoxyd, entsprechend der Gleichung: $\text{Ag}_2\text{O} = \text{Ag}_2 + \text{O}^2)$.

I

Von den Silbersalzen, die also dem Oxyde Ag_2O entsprechen, besitzt das **salpetersaure Silber**, *Silbernitrat*, NO_3Ag [Argentum nitricum crystallisatum], die grösste Wichtigkeit. Es wird durch Auflösen von reinem Silber in Salpetersäure und Verdampfen der salpetersauren Lösung bis zur Krystallisation in grossen, rhombischen, dem Kalisalpeter isomorphen Tafeln erhalten.³⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in $\frac{1}{2}$ Theil Wasser oder in 4 Theilen Alkohol; die Reaction dieser Lösung ist, wie bereits erwähnt, neutral, zum Unterschiede von den Lösungen der meisten Schwermetallsalze, welche mehr oder weniger sauer reagiren. Das Silbernitrat schmilzt bei $218^{04)}$ und erstarrt beim

¹⁾ Ein Silberhydroxyd, $\text{Ag}-\text{OH}$, ist nicht mit Sicherheit bekannt, doch reagirt frisch gefälltes Silberoxyd wie $\text{Ag}-\text{OH}$; z. B. Isopropyljodid liefert mit frisch gefälltem Silberoxyd den Isopropylalkohol, was sich am einfachsten so formuliren lässt: $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} \cdot \text{J} + \text{Ag}-\text{OH} = \text{JAg} + (\text{CH}_3)_2 = \text{CH}(\text{OH})$; vgl. Alkohole.

²⁾ Andererseits vermag aber Silber, wenn man über dasselbe oder über Silberoxyd Ozon leitet, mehr Sauerstoff aufzunehmen, indem sich hierbei die schwarzen glänzenden Octäeder des Silbersuperoxydes, Ag_2O_2 , bilden.

³⁾ Beim Auflösen von Werksilber in Salpetersäure resultirt ein Gemenge von Silbernitrat mit Kupferniträt; dieses Gemenge wird nun bei dunkler Rothgluth geschmolzen, wodurch sich das Kupferniträt zu Kupferoxyd zersetzt; der Schmelze entzieht man das unveränderte Silbernitrat durch Wasser und bringt es zur Krystallisation.

⁴⁾ Durch stärkeres Erhitzen entsteht zunächst Silbernitrit, NO_2Ag , welches bei hoher Temperatur vollständig zerfällt in Silber, Sauerstoff und Stickstoff.

Abkühlen zu einer strahlig-krystallinen Masse; in Stangen gegossen, findet es unter dem Namen Höllenstein, Lapis infernalis, [Argentum nitricum fusum], in der Medicin als heftiges Aetzmittel Verwendung, indem es mit den Eiweisskörpern unlösliche Verbindungen eingeht. Mit zwei Theilen Kaliumnitrat zusammengeschmolzen, bildet es einen weniger zerbrechlichen Höllenstein [Argentum nitricum cum Kalio nitrico, Argentum nitricum mitigatum].

Mit Ammoniak gibt das Silbernitrat einen Niederschlag von Silberoxyd, Ag_2O , der geringste Ueberschuss von Ammoniak bewirkt aber vollkommene Lösung.¹⁾ Auch frisch gefälltes Silberoxyd löst sich in Ammoniak sehr leicht; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten schwarze Krystalle von Berthollet's Knallsilber, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$, die in trockenem Zustande bei der geringsten Berührung explodiren.

Chlorwasserstoff, ClH , oder lösliche Chloride bewirken in Silbernitratlösung die Abscheidung eines weissen, käsigen Niederschlags von **Chlorsilber**, *Silberchlorid*, AgCl , welches in verdünnten Säuren unlöslich ist. Bei 451° schmilzt es ohne Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit, die zu einer hornartigen Masse erstarrt und so zur Wägung gebracht werden kann.²⁾ Das Chlor-

¹⁾ Eine saure Silbernitratlösung wird daher durch Ammoniak nicht gefällt. — Beim Eindunsten einer mit Ammoniak gesättigten Silbernitratlösung scheiden sich rhombische Krystalle, $\text{NO}_3\text{Ag} \cdot 2\text{NH}_3$, ab.

²⁾ Silbernitrat ist daher ein Reagens auf Salzsäure und umgekehrt dient Salzsäure zum Nachweis des Silbers. Da ferner das Chlorsilber ohne Zersetzung schmilzt, wobei es vollständig wasserfrei wird, bestimmt man sowohl Silber als Chlor quantitativ als *AgCl*. Ausserdem beruht auf der Unlöslichkeit des Chlorsilbers in verdünnten Säuren die Titration des Silbers nach Gay-Lussac; man benutzt zu diesem Zweck $\frac{1}{10}$ Normal- NO_3Ag -Lösung und $\frac{1}{10}$ Normal- HCl , wobei das Ende der Titration daran erkannt wird, dass ein Tropfen der Titersubstanz keine Trübung mehr in der Flüssigkeit hervorruft. Da die Lösung des Silbernitrats neutral reagirt, so kann die Titration auch in neutraler Lösung unter Anwendung von gelbem chromsaurem Kalium, CrO_4K_2 , welches natürlich Chloride, etc. nicht enthalten darf, als Indicator ausgeführt werden, wenn man zugleich an Stelle der $\frac{1}{10}$ Normal- HCl $\frac{1}{10}$ Normal- NaCl verwendet: Titration des Silbers nach Mohr. Das Ende der Titration zeigt

silber löst sich, namentlich in frisch gefälltem Zustande, ziemlich leicht in concentrirter Salzsäure,¹⁾ ferner in Ammoniak zu $AgCl \cdot 3NH_3$, in unterschwefligsaurem Natrium zu S_2O_3NaAg , in Cyankalium zu $CNAg \cdot CNK$. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt das Chlorsilber übrigens nur beim Ansäuern mit Salpetersäure und Verdünnen der Flüssigkeit wieder quantitativ aus.

Bromwasserstoff, BrH , und lösliche Bromide fallen blassgelbes **Bromsilber**, *Silberbromid*, $AgBr$, welches in Ammoniak sich schwieriger auflöst als Chlorsilber, im Uebrigen aber diesem sehr ähnlich ist.

Durch Jodwasserstoff, JH , und lösliche Jodide wird hellgelbes **Jodsilber**, *Silberjodid*, AgJ , niedergeschlagen. Dasselbe ist vollständig unlöslich in Ammoniak, löst sich aber, wie das Chlor- und Bromsilber leicht in unterschwefligsaurem Natrium oder Cyankalium. Sowohl Chlor-, wie Brom- und Jodsilber werden durch Sonnenlicht, oder an chemisch wirksamen Strahlen reichem künstlichem Licht (Magnesiumlicht) anfangs violett, später dunkel bis schwarz gefärbt und besitzen in diesem Zustande die Eigenschaft, fein vertheiltes metallisches Silber zu fixiren; hierauf beruht ihre Anwendung in der Photographie.²⁾

Blausäure, CNH , oder Cyankalium, CNK , erzeugen in Silbernitratlösung einen weissen,

hier das Auftreten einer braunen Wolke von CrO_4Ag_2 an. Um auch saure Flüssigkeiten, wie Blausäure-haltige Präparate mit Silbernitrat in neutraler Lösung titriren zu können, verwendet Mohr einen Zusatz von geschlämmtem Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, welches die freie Säure neutralisirt, ohne auf das sich schliesslich bildende CrO_4Ag_2 einzuwirken.

¹⁾ Da sich Kupferchlorür gegen concentrirte Salzsäure ganz analog verhält, so folgt auch aus dieser Eigenschaft für das erstere die dem $AgCl$ entsprechende Formel, $CuCl$.

²⁾ Das vom Licht nicht veränderte Chlor-, Brom- oder Jodsilber wird durch Eintauchen in eine Lösung von Cyankalium oder unterschwefligsaurem Natrium entfernt: Fixirbad. — Die Schwärzung der Silbersalze am Licht beruht wahrscheinlich nur auf einer Abscheidung von fein vertheiltem metallischem Silber, obwohl auch angenommen wird, dass das durch Belichtung veränderte Chlor-, Brom- oder Jodsilber Oxydulverbindungen der Form, Ag_2X , enthalte.

flockigen Niederschlag von **Cyansilber**, *Silbercyanid*,¹⁾ CN Ag , das in überschüssigem Cyankalium sich leicht löst zu dem Doppelcyanid, $\text{CN Ag} \cdot \text{CN K}$, und auch in Ammoniak löslich ist. Die Lösung in Cyankalium dient zur galvanischen Versilberung.

Mit löslichen Rhodan- (Schwefelcyan-) Metallen, wie CNS K , entsteht ein weisser, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag von **Rhodansilber**, *Silber-rhodanid*, CNS Ag .²⁾ Wie die meisten in Wasser unlöslichen Silberverbindungen, löst sich auch dieser Niederschlag in Ammoniak.³⁾

In Silbernitratlösung gibt Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von **Schwefelsilber**, *Silbersulfid*, Ag_2S , das in verdünnten Säuren, in Ammoniak, Schwefelalkalien unlöslich, in warmer Salpeter-

¹⁾ Das Cyansilber unterscheidet sich vom Chlorsilber dadurch, dass es im Licht nicht schwarz wird und beim Erhitzen sich zersetzt in metallisches Silber, gasförmiges Cyan, $(\text{CN})_2$, und braunschwarzes, festes Paracyan, $(\text{CN})_x$. — Liebig begründete eine Titration der Blausäure mit $\frac{1}{10}$ Normal- AgNO_3 , gestützt auf folgende Vorgänge: I. $\text{NO}_3 \text{Ag} + 2 \text{CN K} = \text{CN Ag} \cdot \text{CN K} + \text{NO}_3 \text{K}$, II. $\text{CN Ag} \cdot \text{CN K} + \text{NO}_3 \text{Ag} = 2 \text{CN Ag} + \text{NO}_3 \text{K}$, d. h. beim allmählichen Hinzufügen von Silbernitrat zu Cyankaliumlösung löst sich das zuerst gebildete Cyansilber wieder auf; sobald aber alle vorhandene Blausäure in das Doppelsalz $\text{CN Ag} \cdot \text{CN K}$ übergeführt ist, bewirkt der nächste Tropfen Silberlösung eine Abscheidung von Cyansilber (Ende der Titration). 1 Ag NO_3 entspricht daher 2 CNH ! Der Endpunkt wird schärfer angezeigt, wenn man etwas Chlornatrium zusetzt, wodurch an Stelle von Cyansilber Chlorsilber ausfällt (*Arzneibuch*); oder man verwendet zum gleichen Zweck Jodkalium.

²⁾ Diese Umsetzung benützt Volhard für seine äusserst exacte Silbertitration mittelst $\frac{1}{10}$ Normal- CNSNH_4 (Rhodanammon). Die Volhard'sche Methode liefert ebenso genaue Resultate, wie die Silbertitration nach Gay-Lussac und ist in der Ausführung sehr bequem. Volhard verwendet nämlich als Indicator eine mit ausgekochter Salpetersäure entfärbte Lösung von Eisenammoniakalaun, $(\text{SO}_4)_2 \text{Fe}_3 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, und da die Reaction zwischen Rhodanammon und Eisenoxysalzen — Eintritt einer Rothfärbung in Folge Bildung von Ferrirhodanid, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ — ungleich empfindlich ist, lässt sich das Ende der Titration naturgemäss ausserordentlich scharf beobachten.

³⁾ In Ammoniak unlöslich sind Jodsilber und Schwefelsilber, schwer löslich ist Bromsilber.

säure und in Cyankaliumlösung löslich ist.¹⁾ Bei vorsichtigem Glühen an der Luft wird das Schwefelsilber zu **schwefelsaurem Silber**, *Silbersulfat*, $\text{SO}_4 \text{Ag}_2$, oxydirt; letzteres bildet kleine rhombische, in Wasser schwer lösliche Prismen, die mit wasserfreiem Natriumsulfat isomorph sind.

Silbernitrat ist eines der hauptsächlichsten Reagentien auf Säuren, da die Silbersalze vieler Säuren unlöslich sind und sonst charakteristische Merkmale aufweisen.²⁾

Element mit höchstem Atomgewicht ist in der I. Gruppe des Systems das

Gold.

Au = 196.7.

Entsprechend dieser Stellung zeigt es ein von seinen Atomanalogen etwas abweichendes Verhalten,³⁾ was sich schon darin äussert, dass das Gold in seinen Verbindungen sowohl einwerthig, als auch dreiwerthig auftritt.

In der Natur findet es sich fast ausschliesslich gediegen, eingesprengt in krystalline Gesteine, durch deren Zertrümmerung und Verwitterung die Goldsandlager entstanden sind.⁴⁾ Bedeutende Goldlager besitzen Australien, Brasilien, Californien und Russland.

¹⁾ Die Unlöslichkeit des Schwefelsilbers in gelbem Schwefelammon, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, unterscheidet das Ag_2S von den Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons und Zinns, die Löslichkeit in warmer Salpetersäure vom Schwefelquecksilber, HgS . — Auf trockenem Wege werden die Silberverbindungen daran *erkannt*, dass sie beim Erhitzen mit Soda auf Kohle ein glänzend weisses, dehnbares Metallkorn ohne Beschlag geben.

²⁾ Z. B. ist phosphorsaures Silber, $\text{PO}_4 \text{Ag}_3$, gelb, arsenigsaures Silber, $\text{AsO}_3 \text{Ag}_3$, ebenfalls gelb, arsensaures Silber, $\text{AsO}_4 \text{Ag}_3$, rothbraun, chromsaures Silber, $\text{CrO}_4 \text{Ag}_3$, braunroth, u. s. f.

³⁾ So weisen speciell in den unpaaren Reihen, die Elemente mit höchstem Atomgewicht: Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismuth in ihren Eigenschaften gewisse, theilweise sogar ganz beträchtliche Abweichungen von jenen der anderen Elemente der gleichen Verticalreihe auf.

⁴⁾ Deshalb führen auch viele Flüsse, die, wie der Rhein, im Urgebirge entspringen, geringe Mengen Goldsand; der Sand des Oberrheins wird seit Jahrhunderten auf Gold verwaschen.

Zur Gewinnung des Goldes wird das gepulverte Gestein oder der goldhaltige Flusssand mit fließendem Wasser gewaschen, wodurch alle leichteren Theilchen weggeschwemmt werden und das specifisch sehr schwere Gold zurückbleibt. Ferner lässt sich das Gold auch durch Quecksilber ausziehen; das erhaltene Goldamalgam wird dann erhitzt, um das Quecksilber wieder abzudestilliren.¹⁾ Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man das Gold mittelst Chlorwasser auflöst, und aus der entstandenen Goldchloridlösung, AuCl_3 , durch Ferrosulfat, SO_4Fe , oder besser Ferrochlorid, FeCl_2 , das Gold niederschlägt: $\text{AuCl}_3 + 3\text{FeCl}_2 = \text{Au} + 3\text{FeCl}_3$.²⁾

Das Gold hat in compactem Zustande eine schön gelbe Farbe, ein spec. Gew. von 19.32, schmilzt bei 1045^0 zu einer grünlichen Flüssigkeit und kann bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt werden. Das reine Gold ist ziemlich weich,³⁾ fast so weich wie Blei, und das dehnbarste aller Metalle; man kann es zu äusserst feinem Draht ausziehen und zu äusserst dünnen Blättchen schlagen, welche gründerdurschein: Blattgold, *Aurum foliatum*.

¹⁾ Das so gewonnene Gold muss zur weiteren Reinigung mit Salpetersäure — daher auch deren Namen »Scheidewasser« — oder concentrirter Schwefelsäure erhitzt werden, um das im natürlich vorkommenden Golde fast stets vorhandene Silber resp. Kupfer aufzulösen; das Gold wird von beiden Säuren auch beim Kochen nicht angegriffen. Gold löst sich nur in einem heissen Gemische von 3 Theilen Salzsäure mit 1 Theil Salpetersäure, welches Gemisch deshalb Königswasser, *Aqua regis*, genannt wird, da es Gold, den »König der Metalle« zur Auflösung bringt. Das Königswasser wirkt ähnlich dem Chlorwasser — einer Auflösung von Chlor in Wasser, das gleichfalls Gold direct löst.

²⁾ Durch Fällung mit Ferrosulfat oder Ferrochlorid lässt sich aus dem käuflichen Gold leicht chemisch reines Gold darstellen, indem man es in Königswasser löst und die Lösung durch das Ferrosalz reducirt; dabei fällt das Gold als zartes braunes Pulver aus.

³⁾ Aus diesem Grunde gebraucht man in der Praxis stets Legirungen des Goldes mit Kupfer oder Silber, welche eine grössere Härte als das reine Gold besitzen. Die Gold-Silberlegirungen sind blasser als reines Gold: Mattgold; die Gold-Kupferlegirungen zeigen eine röthliche Färbung: Rothgold. Die Goldmünzen der meisten Staaten haben einen Feingehalt von 900 Theilen Gold in 1000 Theilen Legirung. Der Feingehalt der Schmucksachen wird in Karat angegeben; gewöhnlich benützt man dazu 14-karätiges Gold; da 24 Karat gleich 1 Mark Gold, so enthält das 14-karätige 58.3 Procent reines Gold.

Gold wird durch Sauerstoff selbst beim Glühen nicht verändert. Die gewöhnlichen Säuren greifen es nicht an; nur Königswasser oder Chlorwasser¹⁾ löst es, und zwar zu **Goldtrichlorid**, *Aurichlorid*, AuCl_3 .²⁾ Beim Eindampfen der Lösung in Königswasser zur Trockene erhält man es als dunkelbraune, zerfliessliche krystalline Masse, während aus der concentrirten Lösung von Gold in Königswasser grosse gelbe Tafeln der Goldchlorwasserstoffsäure, $\text{AuCl}_4\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{AuCl}_3 \cdot \text{ClH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,³⁾ anschliessen. Die Salze dieser Säure, die früher als »Doppelchloride« aufgefasst wurden, nennt man Chloraurate.⁴⁾

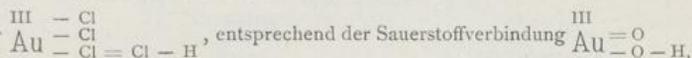
Das **Chlorgoldnatrium**, *Natriumchloraurat*, $\text{AuCl}_4\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{AuCl}_3 \cdot \text{ClNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, lange gelbe Prismen, ist officinell unter dem Namen Auro-Natrium chloratum und wird auch in der Photographie benützt.

Durch Erwärmen der Goldchloridlösung mit Magnesiumoxyd, MgO , entsteht unlösliches, braunes

¹⁾ Vgl. Anm. 1, auf voriger Seite.

²⁾ Beim Ueberleiten von Chlor über fein vertheiltes, durch schweflige Säure gefälltes und nachher bei 150° getrocknetes Gold entsteht gleichfalls Aurichlorid. Zieht man das chlorirte Gold mit Wasser aus, dann resultirt eine neutrale Lösung von Goldchlorid.

³⁾ Die Constitution dieser Säure ist:



wenn man sich in letzterer das Sauerstoffatom durch 2 Cl und das Hydroxyl, — OH, durch die Gruppe — $\begin{array}{c} \text{III} \quad \text{III} \\ (\text{Cl} = \text{Cl}) - \text{H} \end{array}$ ersetzt denkt.

Die Goldchlorwasserstoffsäure, AuCl_4H , steht übrigens zu der Borfluorwasserstoffsäure, BFl_4H , in demselben Verhältniss, wie die Platinchlorwasserstoffsäure, PtCl_6H_2 , zur Kieselfluorwasserstoffsäure, SiFl_6H_2 .

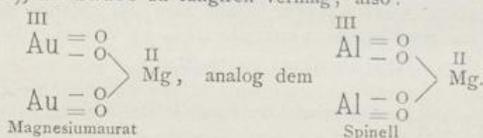
⁴⁾ Namentlich wichtig sind diese Chloraurate für die organische Chemie, indem viele dem Ammoniak im chemischen Verhalten ähnliche oder sich direct vom Ammoniak ableitende Basen dem Ammoniumsalz, $\text{AuCl}_4\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, analoge, krystallisirende und wohl charakterisirte Verbindungen liefern, die in Folge dessen zur Erkennung der betr. Basen dienen können!

Magnesiumaurat,¹⁾ Au_2O_4Mg . Diesem entzieht concentrirte Salpetersäure alles Magnesium, wobei **Goldoxyd**, *Aurioxyd*, Au_2O_3 , in Form eines braunen Pulvers zurückbleibt, das als Oxyd eines »Edelmetalls« gegen 250° leicht in Gold und Sauerstoff zerfällt. Die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das braune Magnesiumaurat liefert dagegen **Goldhydroxyd**, *Aurihydroxyd*, $Au(OH)_3$, ein gelbrothes Pulver. Das Oxyd sowohl, wie das Hydroxyd sind in Säuren unlöslich, lösen sich aber in Alkalilaugen unter Bildung der sog. goldsauren Salze, *Aurate*.²⁾

Ammoniak erzeugt in Goldchloridlösung einen gelbbraunen Niederschlag von Goldoxydammoniak, *Knallgold*, $Au_2O_3 \cdot 4NH_3$, welches in trockenem Zustande beim Erhitzen oder durch Stoss heftig explodirt.

Schwefelwasserstoff fällt aus Goldlösungen schwarzbraunes **Gold-sulfid**, *Aurisulfid*, Au_2S_3 ; dieses löst sich in Schwefelalkalien zu Sulfosalzen.³⁾

¹⁾ Das Magnesiumaurat, Au_2O_4Mg , entspricht dem Spinell, Al_2O_4Mg , indem das wasserärmere Hydroxyd, $AuO(OH) = Au(OH)_3 - H_2O$, gleich dem wasserärmeren Aluminiumhydroxyd, $AlO(OH)$, als Säure zu fungiren vermag; also:



Es zeigt dies wieder deutlich den grossen Einfluss der Valenz resp. Verbindungsform auf die Eigenschaften der Verbindungen; cf. pag. 108, Anm. 2; nähern sich doch die Verbindungen des einwerthigen Goldes in ihrem Verhalten den Silbersalzen!

²⁾ Kalilauge, KOH, gibt daher mit Goldchlorid einen gelbrothen Niederschlag von $Au(OH)_3$, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst; aus der Lösung krystallisiren die hellgelben Nadeln des *Kaliumaurats*, $AuO_2K \cdot 3H_2O$, so dass die *Goldsäure*, $AuO(OH)$, die wasserärmere Meta-Form von $Au(OH)_3$ vorstellt. — Salze des Goldoxydes mit Sauerstoffsäuren sind nicht bekannt.

³⁾ Das Gold gehört demnach analytisch zu den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, und zwar zu dem in Schwefelammon löslichen Theil. — Zur *Erkennung der Goldverbindungen* dient noch das Erhitzen mit Soda auf Kohle, wobei gelbe Flitter des Metalls erhalten werden, ferner die Reduction der Goldsalzlösungen zu metallischem Gold vermittelt Zink, Kupfer, Eisen, Ferrosalzen, arseniger

Zinnchloridhaltiges Zinnchlorür, SnCl_2 mit etwas SnCl_4 , bewirkt einen purpurfarbenen Niederschlag, den Cassius'schen Goldpurpur, der in der Glas- und Porzellanmalerei als rothe Farbe Verwendung findet.

Beim Erhitzen von Goldchlorid auf 180° entsteht **Goldchlorür**, *Aurochlorid*, AuCl , als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.¹⁾

Kalilauge, KOH , führt das Chlorür über in das dunkelviolette **Goldoxydul**, *Aurooxyd*, Au_2O , welches bei 250° in Gold und Sauerstoff zerfällt und in Wasser beim Kochen mit blauer Farbe, aber nur schwierig in Lösung geht.

Goldcyanür, *Aurocyanid*, CNAu , bildet ein schön canariengelbes, krystallines Pulver;²⁾ analog dem Cyansilber löst es sich in Cyankaliumlösung leicht, und zwar zu Kaliumaurocyanid, $\text{CNAu} \cdot \text{CNK}$. Diese cyanikalische Lösung dient zur galvanischen Vergoldung.

Die II. Gruppe des periodischen Systems umfasst die Elemente:

- | | |
|---------------|--------------------------------|
| 2. Beryllium, | 3. Magnesium, |
| 4. Calcium, | 5. Zink, |
| 6. Strontium, | 7. Cadmium, |
| 8. Baryum, | 11. Quecksilber. ³⁾ |

Säure, schwefliger Säure, Oxalsäure u. s. f., und schliesslich die Bildung des Cassius'schen Goldpurpurs.

¹⁾ Goldjodür, *Aurojodid*, AuJ , bildet sich beim Hinzufügen von Jodkaliumlösung zu Goldchlorid neben freiem Jod als citronengelbes Pulver: $\text{AuCl}_3 + 3\text{JK} = \text{AuJ} + \text{J}_2 + 3\text{ClK}$. Diese Reaction verläuft also ganz analog der Einwirkung von Jodkalium auf Cuprisalze; vgl. pag. 105, Anm. 2. Das Goldjodür ist wenig beständig und zerfällt beim Erwärmen leicht in seine Componenten.

²⁾ Aurocyanid fällt beim Ansäuern mit Salzsäure aus einer Lösung des Doppelsalzes, $\text{CNAu} \cdot \text{CNK}$, das man durch Auflösen von Goldoxyd oder -sulfid in Cyankaliumlösung leicht darstellen kann. $\text{CNAu} \cdot \text{CNK}$ krystallisirt in farblosen Pyramiden.

³⁾ Vgl. pag. 37, Anm. 1.