

II. Edle Metalle.

Quecksilber, Hg. Silber, Ag. Gold, Au. Platin, Pt. Palladium, Pd.
Iridium, Ir. Ruthenium, Ru. Rhodium, R. Osmium, Os.

Allgemeiner
Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die edlen Metalle sind vor Allem durch ihr seltenes Vorkommen und ihre geringen Affinitäten zum Sauerstoff ausgezeichnet. Die meisten zeigen einen hohen Grad von Metallglanz und Politurfähigkeit, sie sind sehr strengflüssig, erst in den höchsten Hitzegraden etwas flüchtig, wenigstens zehnmal schwerer wie Wasser, einige davon zu den schwersten bekannten Körpern zählend und die meisten schmiedbar und von grosser Zähigkeit. Sie verändern sich an der Luft nicht, auch beim Erhitzen nur wenig oder gar nicht und haben überhaupt eine geringe Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Sie zersetzen daher auch das Wasser weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren.

Ihre Oxyde und Hydroxyde (Oxyhydrate) sind entweder schwache Basen, oder auch wohl Säuren, sie sind in Wasser unlöslich und verlieren meist schon durch blosses Glühen ihren Sauerstoff sehr leicht. Auch die Salze dieser Metalle sind im Allgemeinen wenig beständig und es werden aus ihren Auflösungen, die Metalle durch reducirende Agentien leicht regulinisch gefällt.

Von den edlen Metallen ist Silber entschieden einwerthig, Quecksilber wird für zweiwerthig, Gold für dreierwerthig und Platin mit den übrigen Platinmetallen für vierwerthig von der neueren Theorie angenommen.

Quecksilber.

Symb. Hg. Aequivalentgewicht = 100. Atomgewicht Hg = 200. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes, Wasserstoff = 1) 100. Specif. Gewicht des Dampfes (atm. Luft = 1) 6,976 gefunden, 6,93 berechnet. 1 Atom = 2 Volum.
1 Atom = 1 Molekul. Specifisches Gewicht des flüssigen: 13,59.

Eigen-
schaften.

Das Quecksilber macht durch seinen Aggregatzustand von allen übrigen bekannten Metallen eine Ausnahme. Es stellt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar. Seine Farbe ist silberweiss, es besitzt einen ausgezeichneten Metallglanz und ist, wie obige Zahl zeigt, $13\frac{1}{2}$ mal schwerer wie Wasser. Reines Quecksilber fliesst über glatte Flächen in runden Tropfen, wenn es aber fremde Metalle enthält, so bildet es beim Fliessen einen sogenannten Schweif, d. h. es bildet längliche, thränenartige Tröpfchen, und lässt auf Glas und Porzellan eine graue Haut. Reines Quecksilber verändert ferner beim

Schütteln mit Luft seine Oberfläche nicht, unreines dagegen bedeckt sich dabei ebenfalls mit einer grauen Haut.

Das Quecksilber kann übrigens leicht alle drei Aggregatzustände annehmen; es verdunstet nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft merklich, noch rascher mit Wasserdämpfen; wird es erhitzt, so fängt es bei 360°C. an zu sieden und verwandelt sich in ein farbloses Gas, dessen specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) 6,7 gefunden wurde. Es lässt sich demnach destilliren. Es ist für den Arzt ganz besonders wichtig, zu wissen, dass das Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas verflüchtigt, da die Quecksilberdämpfe für die Gesundheit sehr nachtheilig sind und sich hieraus die Vergiftungserscheinungen bei Individuen wie Barometermachern, Spiegelbelegern, Bergleuten erklären, die den Quecksilberdämpfen sehr ausgesetzt sind. Bei einer Temperatur von -39°C. gefriert das Quecksilber, d. h. es wird fest und stellt dann ein dehnbares, geschmeidiges, mit dem Hammer leicht platt zu schlagendes Metall dar.

Wegen der Gleichförmigkeit der Ausdehnung des Quecksilbers beim Erwärmen wird es bekanntlich zu Thermometern gebraucht; da es aber schon bei -39°C. fest wird, so können Quecksilberthermometer zur Messung sehr niederer Temperaturen keine Anwendung finden, ja schon in Polargegenden, bei Polarreisen sind aus dem erwähnten Grunde Quecksilberthermometer unbrauchbar. Ebensowenig eignen sich Quecksilberthermometer zur Messung von Temperaturen, die über 350°C. liegen, da bei einer nur wenig höheren Temperatur das Quecksilber siedet.

Wird das Quecksilber stark und anhaltend mit Wasser geschüttelt, oder wird es innig mit Fett verrieben, so wird es in ein feines graues Pulver verwandelt. In solcher Vertheilung befindet es sich in der sogenannten grauen Quecksilbersalbe: *Unguentum cinereum*, mit Schweinefett innig verriebenes Quecksilber.

Graue
Queck-
silbersalbe.

Das Quecksilber hält sich an der Luft unverändert, wird es aber in Berührung damit längere Zeit erhitzt, so bedeckt es sich allmählich mit rothen Krystallen von Quecksilberoxyd. Von Salpetersäure wird es auch schon in der Kälte, indem es sich oxydirt, gelöst, ebenso von heisser Schwefelsäure, von Chlorwasserstoffsäure aber und von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Die Verbindungen des Quecksilbers sind in der Hitze alle entweder als solche flüchtig, oder werden dabei zersetzt; beim Erhitzen mit kohlen-saurem Natron geben sie metallisches Quecksilber.

Vorkommen. Gediegen kommt das Quecksilber in der Natur als sogenanntes Jungfernequecksilber nur spärlich vor, gewöhnlich in Tropfen und eingesprengt, auch in Drusenräumen anderer Quecksilbererze, im Thonschiefer und Kohlendstein etc. Von den Quecksilbererzen ist das gewöhnlichste der Zinnober: Schwefelquecksilber. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke sind die bei Idria in Krain und bei

Vorkom-
mon.

Almaden in Spanien, in jüngster Zeit sind aber auch in Californien reiche Quecksilberminen entdeckt.

Gewinnung. Gewinnung. Das zur Ausbringung des Quecksilbers im Quecksilberhüttenbetriebe hauptsächlich angewandte Quecksilbererz ist der Zinnober. Dieser, eine Schwefelverbindung des Quecksilbers, wird in Flammenöfen erhitzt, die mit einer Reihe von Verdichtungskammern in Verbindung sind. Der Schwefel des Zinnobers verbrennt dabei zu schwefeliger Säure und das frei werdende Quecksilber verflüchtigt sich ebenfalls und verdichtet sich in den Verdichtungskammern. Auch durch Destillation von Zinnober mit Kalk, oder Eisen in eisernen Retorten wird es gewonnen. Das so gewonnene Quecksilber ist aber nicht rein, sondern enthält geringe Mengen fremder Metalle, namentlich Blei, Zinn und Wismuth. Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation von chemisch reinem Schwefelquecksilber mit Eisenfeilspähnen und das käufliche reinigt man, indem man es durch Leder presst und hierauf destillirt, oder indem man es mit verdünnter Salpetersäure in mässiger Wärme behandelt, wobei sich die fremden Metalle oxydiren und auflösen, ebenso freilich auch ein Theil des Quecksilbers selbst, der sonach verloren geht. Der grösste Theil bleibt aber ungelöst und wird durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salpetersäure befreit.

Geschichtliches. Das Quecksilber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; der Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewandt. Von den übrigen Verbindungen des Quecksilbers sind Sublimat und Calomel die am längsten gekannt.

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Quecksilbers gekannt, nämlich ein Oxydul und ein Oxyd. Beide verlieren schon durch blosses Erhitzen ihren Sauerstoff vollständig.

Quecksilberoxydul.

Hg_2O	Hg_2O
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 208. Molekulargewicht = 416.	

Quecksilberoxydul.

Das Quecksilberoxydul ist ein grünlich schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches am Lichte sich rasch verändert, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt ($\text{Hg}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{HgO}$). Auch durch gelindes Erwärmen, oder durch Reiben in einem Mörser erfolgt diese Zerlegung. Man erhält es durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit kaustischem Kali, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlags, bei möglichst abgehaltenem Lichte.

Quecksilberoxydulsalze. Diatome Quecksilbersalze.

Die Quecksilberoxydulsalze sind grösstentheils farblos, krystallisirbar, haben ein hohes specifisches Gewicht, sind in Wasser als neutrale Salze löslich und besitzen in Lösung die Fähigkeit Lackmus zu röthen. Mit viel Wasser zerfallen einige, in sich abscheidende gelbe basische Salze und in gelöst bleibende saure. Alle schmecken unangenehm metallisch und sind sehr heftige, gefährliche Gifte. Aus ihren Auflösungen wird durch sehr viele reducirende Agentien, wie schweflige, phosphorige Säure, Kupfer und andere regulinische Metalle, durch Phosphor, Kohle, Zinnchlorür, Eisenvitriol und manche organische Verbindungen, das Quecksilber gefällt.

Quecksilberoxydulsalze.

Kali und Ammoniak fällen daraus Quecksilberoxydul, Salzsäure und lösliche Chlormetalle Quecksilberchlorür, Jodkalium Quecksilberjodür, Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber.

In der Natur finden sich Quecksilberoxydulsalze nicht; man erhält sie durch Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxydul in den betreffenden Säuren, oder auch wohl durch doppelte Zersetzung.

Eine besondere Erwähnung verdient:

Salpetersaures Quecksilberoxydul: $\text{Hg}_2 \text{N O}_6 + 2 \text{ aq.}$ oder $\text{Hg}_2'' 2 \text{N O}_3 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ oder $\text{Hg}_2 \text{O}, \text{NO}_3 + 2 \text{ aq.}$

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Wie aus diesen Formeln folgt, ersetzen in den Oxydulsalzen 2 Aequivalente Hg 1 Aequivalent H, oder 2 Atome Hg = 400 Gewichtstheile 2 Atome H. Hg_2 als Doppelatom ist sonach in den Quecksilberoxydulsalzen zweiwerthig. Die Quecksilberoxydulsalze sind diatome Quecksilbersalze.

Grosse, wasserhelle, durchsichtige rhombische Tafeln, in Wasser löslich; zerfällt mit viel Wasser in ein anomales Salz, welches gelöst bleibt, und gelbe anomale, sogenannte basische Salze von sehr wechselnder Zusammensetzung, die niederfallen.

Aus der Auflösung des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls fällt Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, der in der Medicin und Pharmacie unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* bekannt ist. Dieses Präparat besteht im Wesentlichen aus Quecksilberoxydul, scheint aber auch noch eine Verbindung von basischem Salz mit Ammoniak zu enthalten, wenigstens enthält es Ammoniak und Salpetersäure, die darin chemisch gebunden zu sein scheinen.

Mercurius solubilis Hahnemanni.

Das normale salpetersaure Quecksilberoxydul erhält man durch Behandlung von Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte. Beim Erwärmen findet die Bildung basischer Salze statt.

Quecksilberoxyd.

HgO
Aequivalentgewichtsformel.

HgO
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 108.

Molekulargewicht = 216.

Quecksilberoxyd.

Das Quecksilberoxyd stellt entweder ein schön hochrothes, schweres, krystallinisches, bröckliches Pulver, oder grössere Stücke dar, die beim Zerreiben sich in ein rothgelbes Pulver verwandeln, oder es ist, durch Fällung aus einem Quecksilberoxydsalz dargestellt, ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird es dunkelroth und zerfällt beim Glühen geradeauf in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. Hierauf gründet sich seine Anwendung zur Darstellung reinen Sauerstoffgases. Auch durch das Sonnenlicht wird es theilweise zersetzt, indem es sich dabei schwarz färbt. Viele reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff ganz oder zum Theil, zuweilen unter Explosion. In Wasser ist das Quecksilberoxyd etwas löslich und sehr giftig. In der Medicin findet es unter dem Namen *Mercurius praecipitatus ruber*, als äusserliches und innerliches Heilmittel Anwendung. Das Quecksilberoxyd ist eine ziemlich starke Salzbasis.

Man erhält das Quecksilberoxyd durch längeres Erhitzen des Quecksilbers an der Luft, wobei sich die Oberfläche desselben allmählich mit rothem krystallinischem Quecksilberoxyd bedeckt; es wird aber dabei nur wenig Quecksilberoxyd gebildet. Vortheilhafter erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Quecksilberoxyds, oder durch Fällen einer Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Kali.

Quecksilberoxydsalze. Monatome Quecksilbersalze.

Quecksilberoxydsalze.

Die Quecksilberoxydsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, mit Ausnahme einiger basischer Salze, die eine gelbe Farbe zeigen. Die normalen sind grösstentheils in Wasser löslich, reagiren in ihren Lösungen sauer, schmecken widrig metallisch und sind sehr heftige Gifte. Auch von den Oxydsalzen werden einige, durch viel Wasser in sogenannte saure und basische Salze zersetzt, von denen erstere gelöst bleiben, letztere aber niederfallen. Beim Glühen verflüchtigen sie sich unter Zersetzung. Ihre wässerigen Lösungen werden grösstentheils durch dieselben Stoffe metallisch gefällt, wie die der Quecksilberoxydulsalze; zuweilen geht der Reduction zu Metall jene zu Oxydul voraus. Die in Wasser nicht löslichen Quecksilberoxydsalze lösen sich fast alle in Salzsäure oder Salpetersäure.

Mit Ammoniak bilden einige davon Doppelsalze, andere haben grosse Neigung, sich mit Amidverbindungen zu vereinigen, die zuweilen beim Vermischen derselben mit Ammoniak niederfallen. Kali fällt aus

den Auflösungen der Quecksilberoxydsalze gelbes Quecksilberoxyd, schwefelsaure Salze gelbes basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd, Jodkalium rothes Quecksilberjodid, Schwefelwasserstoff erzeugt anfänglich einen weisslich-gelben, dann einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber.

Man erhält die Quecksilberoxydsalze durch Auflösen des Oxyds oder des Metalls in Säuren unter Erwärmen, oder endlich durch reciproke Affinität.

Besondere Erwähnung verdienen folgende:

Schwefelsaures Quecksilberoxyd: $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder $\text{Hg}^{\text{II}}\text{S}\text{O}_4$ oder $2\text{HgO}, \text{S}_2\text{O}_6$. Schwere, weisse Masse, beim Erhitzen sich gelb und roth färbend, beim Glühen in schweflige Säure, Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul zerfallend. Mit viel Wasser zerfällt es in saures und basisches Salz, welches letzteres sich als gelbes Pulver abscheidet. Mit Chlornatrium erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Natrium und sublimirendes Quecksilberchlorid, dieselbe Zersetzung findet bei der Einwirkung der Lösungen dieser Verbindungen auf einander statt: $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HgCl}$. Man verwendet dieses Salz daher auch zur Darstellung des Quecksilberchlorids im Grossen und stellt es fabrikmässig, durch Kochen von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure dar.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Ein basisches, in der Pharmacie auch unter dem Namen *Turpethum minerale* bekanntes, früher als Heilmittel angewandtes schwefelsaures Salz, wird durch Behandlung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit viel Wasser als lebhaft citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natrium in der Hitze. Seine empirische Formel ist $\text{Hg}_6\text{S}_2\text{O}_{12}$ oder $\text{Hg}_3\text{S}\text{O}_6$. Es kann auch wohl betrachtet werden als eine Verbindung von 1 Aeq. normalem schwefelsauren Quecksilberoxyd mit 4 Aeq. Quecksilberoxyd, in welcher Auffassung seine Formel: $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{HgO}$ in Aequivalenten zu schreiben ist.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd. Turpethum minerale.

Salpetersaures Quecksilberoxyd: $\text{HgNO}_6 + 8\text{aq.}$ oder $\text{Hg}^{\text{II}}2\text{N}\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{HgO}, \text{NO}_5 + 8\text{aq.}$ Dieses Salz wird durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger concentrirter Salpetersäure und Abkühlen der concentrirten Lösung auf -15°C. , in grossen farblosen rhombischen Krystallen erhalten.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Das neutrale Salz geht aber sehr leicht in verschiedene basische Salze über. Durch starkes Eindampfen der Lösung des Quecksilbers in heisser Salpetersäure, erhält man ein basisches Salz in wasserhellen Krystallen, die bei der Behandlung mit Wasser in ein noch basischeres Salz, ein gelbes Pulver, übergehen.

In den Quecksilberoxydsalzen fungiren 1 At. $\text{Hg} = 200$ Gewichtstheilen als zweiwerthiges Element; 200 Gewichtstheile ersetzen 2 Gewichtstheile Wasserstoff. Die Quecksilberoxydsalze sind monatom.

Haloidsalze des Quecksilbers.

Dieselben zählen zu den in praktischer Beziehung wichtigsten Quecksilberverbindungen.

Quecksilberchlorür.

Syn. Calomel. *Hydrargyrum muriaticum mite.*



Äquivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Äquivalentgewicht = 235,5. Molekulargewicht = 471.

Quecksilberchlorür findet sich in der Natur als Quecksilber-Hornetz.

Diese als Arzneimittel wichtigste aller Quecksilberverbindungen findet sich als sehr seltenes Mineral, unter dem Namen Quecksilber-Hornetz in der Natur. Auf künstlichem Wege erhalten, stellt es entweder (durch Sublimation dargestellt) eine schwere, glänzendweisse, faserig krystallinische, durchscheinende Masse, oder Krystalle des tetragonalen Systems, oder (durch Fällung erhalten) ein schweres, gelblich weisses Pulver dar. Das Quecksilberchlorür ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig, kann daher sublimirt werden. Das Volumgewicht seines Dampfes (specifisches Gewicht Wasserstoff = 1) ist = 117,75. Es ist aber wahrscheinlich, dass bei der Vergasung, Dissociation stattfindet und der Dampf, ein Gemenge von Chlorid- und Quecksilberdampf ist; das Quecksilberchlorür färbt sich am Lichte gelbbraun bis schwarzbraun, ist geschmack- und geruchlos, in Wasser so gut wie unlöslich. Durch reducirende Agentien wird es im Allgemeinen leicht zu Metall reducirt. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerfällt es in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Auch Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium wirken in wässriger Lösung auf Quecksilberchlorür derart ein, dass Quecksilberchlorid entsteht, welches sich mit den angewandten Chlormetallen zu löslichen Doppelchloriden vereinigt, ein Umstand, der in ärztlicher Beziehung von grosser Wichtigkeit ist, da das Quecksilberchlorid und seine Verbindungen sehr heftige Gifte sind und daher neben Calomel niemals eines der genannten Chlormetalle und namentlich nicht Salmiak verordnet werden sollte. Zwar ist die Einwirkung der Chlormetalle der Alkalien, auf Calomel bei gewöhnlicher Temperatur eine höchst geringfügige, aber innerhalb des Organismus sind Bedingungen gegeben, welche die Umsetzung des Quecksilberchlorürs in Chlorid beschleunigen. Es scheint dabei der im Körper jedenfalls vorhandene active Sauerstoff, durch welchen eine Oxydation des Chlornatriums zu Natron und eine Uebertragung des freiwerdenden Chlors auf das Chlorür bewirkt wird ($\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{O} = 2\text{HgCl} + \text{NaO}$), sowie auch das Albumin des Blutes, durch welches der Calomel in Sublimat und Quecksilber verwandelt wird, eine Rolle zu spielen.

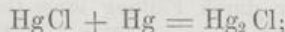
Darstellung des Calomels

Das Quecksilberchlorür kann auf verschiedene Weise bereitet werden. In der Pharmacie unterscheidet man die Darstellung desselben auf nassem und auf trockenem Wege. a. Auf nassem Wege erhält man es

durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kochsalzlösung und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlags, der getrocknet ein schweres, sehr feines gelblichweisses Pulver darstellt. Der Vorgang bei dieser Darstellung wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:



Das auf diesem Wege dargestellte Präparat übt erfahrungsgemäss eine viel heftigere arzneiliche Wirkung aus, wie das auf trockenem Wege bereite, wovon der Grund in seiner feinen Vertheilung und der dadurch bedingten rascheren und reichlicheren Umwandlung in Quecksilberchlorid zu suchen sein dürfte. — b. Auf trockenem Wege erhält man Calomel durch Sublimation eines innigen Gemisches von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber und sorgfältiges Auswaschen des sublimirten, faserig krystallinischen oder krystallisirten Chlorürs, nachdem es vorher fein gepulvert worden, mit Wasser, um sämmtliches etwa noch beigemengte Quecksilberchlorid zu entfernen. Das auf dem Wege der Sublimation bereite Calomel wirkt milder, als das auf nassem Wege bereite. Auch durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Quecksilber mit Kochsalz wird Calomel fabrikmässig dargestellt. Bei der gewöhnlichen Sublimationsmethode ist der Vorgang:



und bei der letzteren: $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{Hg} + 2\text{NaCl} = 2\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Auch auf nassem Wege kann man Calomel nach einer anderen Methode und zwar krystallisirt erhalten, indem man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die bis auf 50 bis 60° C. erwärmt ist, schwefligsaures Gas leitet: $4\text{HgCl} + 2\text{S}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + 2\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Das Quecksilberchlorür ist eines der am häufigsten angewandten Arzneimittel des ganzen Arzneischatzes und namentlich auch unter den Quecksilberpräparaten selbst, das ärztlich wichtigste.

Quecksilberchlorid.

Syn. Aetzsublimat. *Mercurius sublimatus corrosivus*.

HgCl

HgCl_2

Aequivalentgewichtsformel.

Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 135,5. Molekulargewicht = 271.

Aus einer wässerigen Lösung krystallisirend, bildet das Quecksilberchlorid lange weisse, glänzende Prismen des rhombischen Systems, das durch Sublimation dargestellte: weisse durchscheinende schwere Massen von grobkörnigem Bruche. Das Quecksilberchlorid schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich schon bei etwa 300° C. unzersetzt: es kann daher sublimirt werden. Das Volumgewicht seines Dampfes (Wasserstoff = 1) ist 135,5. Hieraus ergibt sich, dass, während 1 At. Quecksilber in freiem Zustande 2 Volumina repräsentirt, es im Quecksilberchloride nur den

a. auf nassem Wege.

b. auf trockenem Wege.

Quecksilberchlorid.

Raum von 1 Vol. einnimmt. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässrige Lösung röthet Lackmus und schmeckt scharf, ätzend, metallisch. Es wirkt innerlich als sehr heftiges Gift, äusserlich schwach ätzend. Seine wässrige Lösung verhält sich im Allgemeinen wie die eines Oxysalzes. Viele Metalle und andere reducirende Agentien entziehen dem Quecksilberchlorid Chlor und verwandeln es in Chlorür, oder in metallisches Quecksilber. Mit metallischem Quecksilber zusammengerieben, wird es unmittelbar in Quecksilberchlorür verwandelt.

Das Quecksilberchlorid geht mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Phosphorquecksilber, Jodquecksilber und namentlich anderen Chlormetallen chemische Verbindungen in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen ein, so namentlich mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Kaustisches Ammoniak fällt aus der Auflösung des Quecksilberchlorids einen weissen Niederschlag: $\text{N Hg}_2 \text{H}_2 \text{Cl}$, der dieser Formel zufolge als Chlorammonium betrachtet werden kann, in welchem 2 Aeq. H durch 2 Aeq. Hg vertreten sind (Bimercurammoniumchlorid, unschmelzbarer weisser Präcipitat). Beim Erhitzen zerfällt er, ohne zu schmelzen, in Calomel, Stickstoffgas und Ammoniakgas.

Mercurius
praecipita-
tus albus.

Das unter dem Namen *Mercurius praecipitatus albus* oder weisser Quecksilber-Präcipitat bekannte pharmaceutische Präparat ist ein weisser Niederschlag, der durch Fällung eines Gemisches von Sublimat und Salmiaklösung durch kohlen-saures Natron erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt. Auch haben die neueren Pharmakopöen dieses Präparat nicht mehr aufgenommen und verstehen unter weissem Präcipitat, das aus Sublimatlösung durch kaustisches Ammoniak gefällte Präparat.

Darstellung.

Das Quecksilberchlorid wird im Grossen durch Sublimation eines innigen Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Chlornatrium dargestellt: $\text{Hg}_2 \text{S}_2 \text{O}_8 + 2 \text{Na Cl} = 2 \text{Hg Cl} + \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_8$. Auch durch Auflösen des Quecksilberoxyds in Chlorwasserstoffsäure, sowie durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser kann es erhalten werden.

Anwen-
dung.

Das Quecksilberchlorid ist ein innerlich und äusserlich angewandtes Arzneimittel; ausserdem wird es gebraucht, um anatomische Präparate, ausgestopfte Thiere u. dgl. in naturwissenschaftlichen Sammlungen vor der Fäulniss zu schützen, was dadurch geschieht, dass man diese Gegenstände mit Sublimatlösung befeuchtet. Eine sehr interessante Anwendung hat ferner der Sublimat zum Conserviren des Bauholzes, namentlich der Eisenbahnschwellen gefunden, indem man derartiges Holz mit Sublimatlösung tränkt, ein Verfahren, welches unter dem Namen „Kyanisiren“ bekannt, seinem Zwecke vollkommen entspricht, aber in seiner Anwendung im Grossen am Kostenpunkte gescheitert ist. Wie in allen diesen Fällen der Sublimat wirkt, wird erst in der organischen Chemie bei den Gährungstheorien erörtert werden. Auch zur Vertreibung der Wanzen aus Betten wird der Sublimat angewendet.

Quecksilberjodür: Hg_2J oder Hg_2J_2 . Schweres, schmutzig grünes Pulver, beim Erhitzen sich in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber zersetzend, in Wasser und Weingeist so gut wie unlöslich. Schwärzt sich am Lichte. Wird durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod und auf nassem Wege, durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Jodkalium erhalten.

Quecksilberjodür.

Quecksilberjodid: HgJ oder HgJ_2 . Diese Verbindung bietet eines der interessantesten Beispiele der Allotropie und Dimorphie dar.

Quecksilberjodid.

In der einen Modification bildet es ein prächtig scharlachrothes Pulver oder so gefärbte wohlausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems. Wird diese Modification erhitzt, so schmilzt sie zu einem gelben Liquidum, und sublimirt endlich in gelben Krystallen des rhombischen Systems, die aber bei der geringsten Erschütterung oder Berührung, mit einer Nadel, Federfahne oder dgl. unter Bewegung, gleichsam ruckweise roth werden und in die tetragonalen Krystalle der rothen Modification übergehen. Das Quecksilberjodid ist in Wasser wenig, in kochendem starken Weingeist leicht löslich. Auch in Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen ist es in reichlicher Menge löslich, indem es mit diesen Verbindungen lösliche Doppelverbindungen bildet.

merkwürdige Dimorphie desselben.

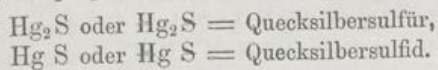
Beim Erkalten einer heiss bereiteten Auflösung in Jodkalium scheidet sich ein Theil desselben in schönen rothen Quadratocäedern ab. Es wird am Lichte zersetzt. Man erhält das Quecksilberjodid durch Fällung einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium, oder durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber im richtigen stöchiometrischen Verhältnisse (1 Aeq. Quecksilber auf 1 Aeq. Jod, oder 100 Thle. Quecksilber auf 127 Thle. Jod). Das Quecksilberjodid ist in Mexico als Mineral aufgefunden. Es findet als Arzneimittel und als Farbe Anwendung.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Brom sind denen mit Chlor sehr ähnlich und proportional, nämlich Hg_2Br oder Hg_2Br_2 Quecksilberbromür und HgBr oder HgBr_2 Quecksilberbromid. Von den Verbindungen mit Fluor ist das Quecksilberfluorür: Hg_2Fl oder Hg_2Fl_2 , dargestellt.

Verbindungen des Quecksilbers mit Brom und Fluor.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und Selen.

Es sind zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel bekannt; sie sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:



Das Quecksilbersulfür, Quecksilbersubsulfuret oder Halb-Schwefelquecksilber, erhält man durch Fällung einer Auflösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Behand-

Quecksilbersulfür.

lung von Quecksilberchlorür mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium als schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen sich in Quecksilber und Quecksilbersulfid zersetzt.

Quecksilbersulfid.

Das Quecksilbersulfid oder Sulfuret kann in einer schwarzen und in einer rothen krystallisirten Modification erhalten werden.

Aethiops mineralis.

In der schwarzen amorphen Modification erhält man es durch Zusammenreiben oder Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber als sogenannten *Aethiops mineralis*, ein als Arzneimittel angewandtes Präparat, ferner durch Fällung einer Quecksilberoxydlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas.

Zinnober.

In der rothen Modification bildet es den Zinnober. Der Zinnober ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende Quecksilbererz. Er bildet derbe, körnige, schwere Massen von dunkelrother Farbe, oder mehr oder weniger ausgebildete Krystalle des hexagonalen Systems. Künstlich dargestellt, bildet er faserig-krystallinische dunkelrothe Massen, die zerrieben ein prächtig-rothes Pulver geben.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Quecksilbersulfid mit blauer Flamme, indem schwefelige Säure entweicht und das freiwerdende Quecksilber sich verflüchtigt. Hierauf beruht die Gewinnung des Quecksilbers aus dem natürlich vorkommenden Zinnober. Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle wie Eisen wird es zersetzt, von Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser dagegen leicht aufgelöst.

Man kann den Zinnober auf mehrfache Weise künstlich darstellen, so durch Sublimation der schwarzen Modification, durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel und 6 Thln. Quecksilber, endlich auf nassem Wege durch Digestion der schwarzen Modification mit Fünffach-Schwefelkalium, oder Behandlung eines Gemenges von Schwefel und Quecksilber mit Kalilauge in gelinder Wärme.

Der Zinnober ist eine sehr geschätzte Malerfarbe und wird auch als Arzneimittel angewendet. Der zu diesen Zwecken gebrauchte, künstlich bereitete Zinnober führt in der Pharmacie die Bezeichnung *Cinnabaris facticia*.

Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen.

Das Quecksilbersulfid geht mit Quecksilberchlorid, mit Quecksilberoxydsalzen und mit Selenquecksilber Verbindungen ein. Die Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen erhält man, wenn man die Auflösungen derselben mit wenig Schwefelwasserstoffgas zusammenbringt; man erhält dann einen weissen Niederschlag, der bei einer Quecksilberoxydlösung, z. B. salpetersaurem Quecksilberoxyd, nach der Formel $\text{HgNO}_3 \cdot 2\text{HgS}$, bei Anwendung von Quecksilberchlorid, nach der Formel $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}$ zusammengesetzt ist.

Setzt man mehr Schwefelwasserstoff zu, so wird der anfänglich weisse Niederschlag gelb, dann braun und endlich schwarz, indem die obigen Verbindungen allmählich vollständig in Quecksilbersulfid übergehen. Dieses Verhalten zu Schwefelwasserstoff ist für die Quecksilberoxydsalze charak-

teristisch und dient namentlich zur Erkennung des Quecksilberoxyds und zur Unterscheidung desselben vom Oxydul, in dessen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff sogleich ein schwarzer Niederschlag entsteht.

Eine Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber findet sich in der Natur als ein sehr seltenes Quecksilbererz: das Selenquecksilber, dessen Formel $4\text{HgS}, \text{HgSe}$ oder $4\text{HgS} \cdot \text{HgSe}$ zu sein scheint und eine grauschwarze, metallglänzende, derbe Masse darstellt. Findet sich vorzugsweise in Mexico.

Verbindung
des Queck-
silbersulfids
mit Selen-
quecksilber.

Verbindung des Quecksilbers mit Stickstoff.

Stickstoffquecksilber: Hg_3N oder Hg_3N_2 . Roth- bis schwarzbraunes Pulver, beim Erhitzen mit grosser Gewalt und Feuererscheinung explodirend. Auch schon durch heftigen Stoss explodirt es. Man erhält es durch Erwärmen von Quecksilberoxyd in Ammoniakgas bis auf höchstens 150°C .

Stickstoff-
Quecksilber.

Legirungen des Quecksilbers. Amalgame.

Das Quecksilber legirt sich sehr leicht mit den meisten Metallen; man nennt die Quecksilberlegirungen Amalgame.

Die Eigenschaften und namentlich der Aggregatzustand dieser Amalgame sind abhängig von ihrem Gehalte an Quecksilber. Bei sehr vorwaltendem Quecksilber sind sie flüssig oder breiartig; bei Vorwiegen der anderen Metalle sind sie fest. In überschüssigem Quecksilber aber sind sie alle löslich.

Sehr häufig werden die Amalgame auf directem Wege durch blosses Zusammenbringen der Metalle dargestellt.

Natriumamalgam, durch Zusammenreiben von 30 Thln. Quecksilber mit 1 Thl. Natrium erhalten, ist ein silberweisses, festes Amalgam, welches gegenwärtig in der organischen Chemie zur Hervorrufung gewisser Zersetzungen, z. B. zur Elimination des Broms aus organischen Verbindungen und zur Einführung des Wasserstoffs (bei Gegenwart von Wasser) in solche, mehrfach angewendet wird.

Natrium-
amalgam.

Ein Kupferamalgam ist eine plastische, fest-weiche Masse, die von Zahnärzten zum Plombiren der Zähne angewandt wird; dasselbe gilt von Cadmiumamalgam. Die Spiegelfolie, d. h. die Masse, die man zum Belegen unserer Spiegel anwendet, ist ein Zinnamalgam. Ein Silberamalgam kommt natürlich als ein seltenes Silbererz vor.

S i l b e r.

Symb. Ag. Aequivalentgewicht = 108. Atomgewicht $\text{Ag}^1 = 108$. Specif. Gewicht 10,47.

Eigen-
schaften.

Das Silber in compactem Zustande ist bekanntlich ein schön weisses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, grosser Politurfähigkeit und schönem Klange. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer und gehört zu den dehnbarsten Metallen. Es ist hämmerbar, lässt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Ein Gran Silber giebt einen 400 Fuss langen Draht; zugleich besitzt es eine grosse Zähigkeit, denn ein 2 Millimeter dicker Silberdraht reisst erst bei einer Belastung von 85 Kilogrammes = 170 Zollvereinspfunden. Das Silber gehört zu den strengflüssigen Metallen; es schmilzt erst bei einer Temperatur, welche man auf etwa 1000° C. des hunderttheiligen Thermometers schätzt.

An der Luft, auch an feuchter, vorausgesetzt, dass sie nicht schwefelwasserstoffhaltig ist, verändert sich das Silber nicht und behält seinen Glanz unverändert bei; auch beim Erhitzen und Schmelzen an der Luft oxydirt es sich nicht. Wird es an der Luft geschmolzen, so absorbirt es eine beträchtliche Menge Sauerstoff, welche es aber beim Erkalten unter einem eigenthümlichen Geräusch: dem sogenannten Spratzen des Silbers, vollständig wieder abgiebt. Auch das Wasser vermag das Silber, wie alle edlen Metalle, weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren zu zersetzen. Von den Hydraten der Alkalien und von salpetersauren Alkalien wird es in der Hitze nicht angegriffen und deshalb wendet man in der praktischen Chemie Silberriegel und Silberkessel an, wenn man Körper mit Kali oder Salpeter, oder einem Gemisch von beiden zu schmelzen hat, da Platingefässe durch diese Substanzen stark angegriffen werden.

Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es ebenfalls nicht angegriffen, von Salpetersäure aber schon in der Kälte und von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme, zu Silbersalzen aufgelöst.

So gering die Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff ist, so grosse Affinitäten zeigt es zu Chlor, Brom, Jod und Schwefel. Mit den Salzbildnern verbindet es sich direct schon bei gewöhnlicher Temperatur, Schwefelwasserstoffgas zersetzt es ebenfalls schon ohne alle Anwendung von Wärme, indem es sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber überzieht. Hierauf beruht die Thatsache, dass Silbergeräte sich in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, in der Nähe von Latrinen, in chemischen Laboratorien, an Orten, wo schwefelwasserstoffhaltige Quellen dem Erdboden entströmen, schwärzen.

Aus seinen Verbindungen im fein vertheilten Zustande reducirt, ist das Silber ein graues oder auch wohl schwarzes Pulver, welches unter

dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Solches Silber wird von Chlorwasserstoffsäure angegriffen.

Das Silber kann auch in Würfeln und Octaëdern krystallisirt erhalten werden.

Vorkommen. Das Silber findet sich in der Natur gediegen, zuweilen in Würfeln und anderen Formen des tesseralen Systems, ausserdem vererzt: an Gold, Quecksilber, Blei, Antimon, Arsen, Schwefel etc. gebunden, ist aber noch nicht als Oxyd gefunden.

Gewinnung. Die Gewinnung des Silbers im Grossen durch den Silberhüttenbetrieb ist eine nach der Natur der silberhaltigen Erze sehr verschiedene und es sind die dabei in Anwendung kommenden Methoden ziemlich verwickelter Art. Wie man aus silberhaltigem Bleiglanz es durch das sogenannte Abtreiben gewinnt, wurde bereits Seite 591 auseinandergesetzt. Auch andere arme Silbererze werden durch die sogenannte Bleiarbeit, absichtlich mit geröstetem Bleiglanz zusammengeschmolzen und dadurch silberhaltiges Blei erhalten, welches dann wie oben weiter behandelt wird.

Eine andere Methode, welche bei bleifreien und reichen Silbererzen in Anwendung kommt, ist das Amalgamationsverfahren, dessen wesentliche Momente folgende sind: Durch Rösten der fein gemahlener Erze mit Chlornatrium wird das darin enthaltene Silber in Chlorsilber verwandelt. Dieses wird durch Eisen zu fein vertheiltem Silber reducirt und letzteres durch Quecksilber unter heftiger Bewegung und Rotation in den Amalgamirtonnen, wobei alles Silber vom Quecksilber aufgenommen wird, in Silber-Amalgam verwandelt. Letzteres, nachdem es gesammelt und ausgewaschen ist, wird der Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber in die Vorlagen übergeht und wieder benutzt werden kann, während das Silber zurückbleibt (Tellersilber). Es werden übrigens noch mehrere andere Methoden zur Ausbringung des Silbers benutzt. Für den Zweck dieses Werkes wird aber die Erwähnung der obigen genügen.

Geschichtliches. Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxydationsstufen des Silbers bekannt, nämlich:

In Aequivalentformeln	Silber	Sauerstoff
$\text{Ag}_2\text{O} = \text{Silberoxydul}$	216	: 8
$\text{Ag O} = \text{Silberoxyd}$	108	: 8
$\text{Ag O}_2 = \text{Silbersuperoxyd}$	108	: 16

Alle diese Oxyde sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch blosses Erhitzen schon ihren Sauerstoff vollständig verlieren und zu Metall reducirt werden. Auch durch das Licht und reducirende Agentien werden sie sehr leicht zersetzt. Besondere Erwähnung verdienen das Silberoxyd und das Silbersuperoxyd. Das Silberoxydul, ein schwarzes Pulver, ist sehr wenig gekannt.

Silberoxyd.



Aequivalentgewichtsformel.

Aequivalentgewicht = 116.



Atomistische Molekularformel.

Molekulargewicht = 232.

Silberoxyd.

Das Silberoxyd ist ein dunkelbraunes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser etwas löslich ist und ihm metallischen Geschmack und alkalische Reaction ertheilt. Durch Erhitzen, und durch das Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur, zerfällt es in Silber und Sauerstoff, auch durch viele organische Substanzen und anorganische Reductionsmittel wird es reducirt. Das Silberoxyd ist eine starke Salzbasis und neutralisirt die stärksten Säuren vollständig, indem es mit ihnen neutral reagirende Salze bildet.

Man erhält das Silberoxyd durch Fällen eines löslichen Silbersalzes mit Kali, oder auch wohl durch Kochen von Chlorsilber mit Kali; auf letztere Weise erhält man es schwarz und krystallinisch. Beim Verdunsten einer Aetzkali enthaltenden, ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, kann es in violetten Krystallen erhalten werden.

Verbindungen des Silbers mit Oxysäuren.

Silbersalze.

Silbersalze.

Die meisten Silbersalze sind, wenn die Säure ungefärbt ist, farblos (c. phosphorsaures Silber ist gelb), sie sind zum Theil in Wasser löslich und krystallisirbar, die wässerigen Auflösungen röthen Lackmus, wenn die Salze neutral sind, nicht, schmecken unangenehm metallisch und sind giftig. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist und lassen metallisches Silber zurück. Die Silbersalze sind ganz besonders durch die Leichtigkeit charakterisirt, mit der sie unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt werden. Schon das Licht bewirkt unter Schwärzung theilweise Reduction; ferner werden sie durch phosphorige, schweflige Säure, Phosphor, Zink, Kupfer, Cadmium, Quecksilber und andere Metalle, durch schwefelsaures Eisenoxydul und andere Oxydulsalze und durch viele organische Verbindungen aus ihren Auflösungen unter Abscheidung von metallischem Silber reducirt. Kali und Natron fällen daraus Silberoxyd, Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle Chlorsilber. Jod- und Brommetalle Jod- und Bromsilber, Schwefelwasser-

stoff Schwefelsilber, Ammoniak fällt, in geringer Menge zugesetzt, aus neutralen Auflösungen Silberoxyd, löslich in überschüssigem Ammoniak, in sauren Auflösungen bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag, da sich dann lösliche Doppelsalze bilden. Man erhält die Silbersalze durch Auflösen des Metalls oder Oxyds in den betreffenden Säuren oder durch doppelte Affinität.

In der Natur sind Silbersalze noch nicht aufgefunden. Namentliche nähere Erwähnung verdienen hier folgende:

Kohlensaures Silber. Kohlensaures Silberoxyd. Silbercarbonat: $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder Ag_2CO_3 oder $2\text{AgO}, \text{C}_2\text{O}_4$. Blassgelbes, am Lichte und bei gelindem Erwärmen durch Reduction sich schwärzendes, in Wasser unlösliches Pulver oder citronengelbe Nadeln. Geglüht hinterlässt es metallisches Silber.

Kohlensaures Silberoxyd.

Wird durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit kohlensaurem Natron oder Kali dargestellt.

Schwefelsaures Silber. Schwefelsaures Silberoxyd. Silbersulfat: $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder Ag_2SO_4 oder $2\text{AgO}, \text{S}_2\text{O}_6$. Weisse, kleine, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, in Wasser ziemlich schwierig löslich. Wird erst in sehr starker Hitze zersetzt, wobei geschmolzenes Silber zurückbleibt.

Schwefelsaures Silberoxyd.

Wird durch Auflösen des Silbers in kochend heisser Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt, auch durch Abdampfen des salpetersauren Silbers mit Schwefelsäure.

Salpetersaures Silber. Salpetersaures Silberoxyd. Silbernitrat. Silbersalpeter. Höllenstein. *Lapis infernalis*: AgNO_3 oder $\text{AgN}\Theta_3$ oder AgO, NO_2 . Das salpetersaure Silber bildet farblose, grosse, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems, die sich am Lichte, namentlich im Sonnenlichte und bei Gegenwart organischer Substanzen durch Reduction schwärzen. Es ist in Wasser leicht löslich und löst sich auch in Weingeist auf. Seine Lösungen machen auf der Haut schwarze, bleibende Flecken, indem das in die thierischen Gewebe eindringende Salz durch dieselben reducirt wird und metallisches Silber sich ausscheidet. Aus demselben Grunde schwärzt es auch bei innerlichem Gebrauche die Haut allmählich und gleichmässig, was in ärztlicher Beziehung wohl zu beachten ist. Die Eigenschaft des salpetersauren Silbers, organische Gewebe dauernd zu schwärzen, benutzt man, um mittelst der sogenannten chemischen Dinte: einer Auflösung von salpetersaurem Silber, Wäsche und Leinen zu zeichnen.

Salpetersaures Silberoxyd.

Chemische Dinte.

Beim Erwärmen schmilzt das salpetersaure Silber leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Geschmolzen und in Stängelchenform gegossen, findet es unter dem Namen Höllenstein, *Lapis infernalis*, in der Chirurgie als Aetzmittel häufige Anwendung. Wird es noch stär-

Lapis infernalis.

ker erhitzt, so zersetzt es sich, indem es sich zuerst in salpetrigsaures Silber verwandelt und dann unter Entweichen allen Sauerstoffs und Stickstoffs in metallisches Silber übergeht.

Man erhält das salpetersaure Silber durch Auflösen von chemisch reinem Silber in concentrirter Salpetersäure und Abdampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation. Dieses Salz findet gegenwärtig eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Photographie und in der Silberspiegelfabrikation.

Verbindung des Silberoxyds mit Ammoniak.

Knallsilber.

Silberoxyd-Ammoniak. Knallsilber. Wenn man Silberoxyd mit concentrirtem kaustischen Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist und durch blosse Reibung, durch Stoss u. dgl., im trockenen Zustande schon durch die blosse Berührung mit einer Federfahne explodirt, dabei die Gefässe, in denen es enthalten ist, zerschmettern. Man muss deshalb bei seiner Bereitung mit grosser Vorsicht verfahren. Seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen, ist, wie dies leicht zu erklären ist, bisher noch nicht gelungen. Wahrscheinlich ist seine Formel NH_3AgO oder $\text{N}_2\text{H}_6\text{Ag}_2\text{O}$.

Man erhält das Knallsilber auch durch Auflösen von frisch gefälltem Chlorsilber in Ammoniak und Zusatz von reinem kaustischen Kali. Das sich auf die eine oder andere Weise ausscheidende Pulver muss auf kleine Filter vertheilt werden.

Silbersuperoxyd.

AgO_2	AgO
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 124.	Molekulargewicht = 124.

Silbersuperoxyd.

Das Silbersuperoxyd stellt schwarze, metallglänzende Octaëder oder ein schwarzes krystallinisches Pulver dar, welches beim gelinden Erwärmen allen Sauerstoff verliert und mit brennbaren Körpern, wie Schwefel und Phosphor, explodirt. Ist in Salpetersäure ohne Zersetzung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löslich, welche sehr energisch oxydirende Eigenschaften zeigt.

Im reinen Zustande erhält man das Silbersuperoxyd durch Einwirkung von activem Sauerstoff oder Ozon auf feuchtes Silber. Auch durch Zersetzung einer Silberlösung durch den galvanischen Strom erhält man Silbersuperoxyd, welches sich am positiven Pole abscheidet, allein dieses Silbersuperoxyd enthält etwas Salpetersäure.

Haloidsalze des Silbers.

Diese Verbindungen sind dem Oxyde proportional zusammengesetzt.

Chlorsilber: AgCl . Das Chlorsilber kommt im Mineralreiche als (Chlorsilber. ein sehr seltenes Silbererz unter dem Namen Hornsilber oder Silberhornerz in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, oder bildet auch wohl derbe, durchscheinende, perlgraue bis blassblaue Massen. Künstlich durch Fällung eines Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, ist es ein käsiger, weisser Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weisses Pulver verwandelt. Dem Lichte, namentlich dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es durch theilweise Reduction schnell violett und endlich schwarz. Von dieser Empfindlichkeit gegen das Licht hat man in der Photographie Nutzen gezogen. Erhitzt, schmilzt das Chlorsilber leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbgrauen, zähen, hornartigen, krystallinisch-faserigen Masse erstarrt.

Das Chlorsilber ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich aber leicht in kaustischem Ammoniak auf; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in octaëdrischen Krystallen ab, auch durch Salpetersäure wird es aus der ammoniakalischen Lösung niedergeschlagen, da es in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Von concentrirter Salzsäure wird es beim Kochen in ziemlicher Menge aufgenommen, auch in Kochsalz- und Salmiaklösung ist es etwas löslich. Es ist ferner in unterschwefligsaurem Natron leicht löslich, indem es sich dabei in ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxyd-Natron und Chlornatrium umsetzt. Diese Auflösung kann man zur Versilberung von Eisen, Kupfer und Messing anwenden.

Durch Zink oder Eisen wird das Chlorsilber in Berührung mit salzsäurehaltigem Wasser leicht reducirt, ebenso durch Schmelzen mit kohlenensaurem Kali, im frisch gefällten Zustande durch Kochen mit Kalilauge und Traubenzucker, oder Milchsücker.

Da das Chlorsilber in, verdünnte Salpetersäure haltenden Flüssigkeiten vollkommen unlöslich ist, so erhält man auch aus den verdünntesten, mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösungen, durch Salzsäure oder lösliche Chlormetalle noch einen Niederschlag, der sämtliches Silber als Chlorsilber enthält. Man benutzt diese Thatsache zur Entdeckung und quantitativen Bestimmung des Silbers, und umgekehrt auch des Chlors.

Das Chlorsilber ist wegen seiner leichten Reducirbarkeit der Ausgangspunkt für die Darstellung reinen, d. h. chemisch-reinen Silbers. Das gewöhnliche verarbeitete Silber ist nämlich stets mit Kupfer legirt. Wird solches kupferhaltiges Silber in Salpetersäure gelöst und die Auflösung so lange mit Kochsalzlösung versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, so fällt alles in der Lösung enthalten gewesene Silber als Chlorsilber nieder, während alles Kupfer aufgelöst bleibt. Wird das gut aus-

Das Chlorsilber dient zur Darstellung von chemisch-reinem Silber.

gewaschene Chlorsilber dann mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen und ein Zinkstab hineingestellt, so erhält man durch Reduction chemisch-reines Silber, in feinvertheiltem Zustande als grauschwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt. Auch nach einer der übrigen obenerwähnten Methoden kann das Chlorsilber reducirt werden.

Chlorsilber
soll im
Meerwasser
vorkommen.

In neuerer Zeit will man Spuren von Chlorsilber im Meerwasser aufgefunden haben. Sein Aufgelöstsein würde hier durch den Kochsalzgehalt des Seewassers vermittelt sein.

Man erhält das Chlorsilber durch Erhitzen von Silber im Chlorgasstrom, somit durch directe Vereinigung, oder einfacher durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silber mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags bei abgehaltenem Lichte.

Bromsilber.

Bromsilber: Ag Br. Das Bromsilber wurde in Mexico als Mineral aufgefunden, welches den Namen *Plata verde*, oder grünes Silber erhielt. Es bildet kleine Krystalle des tesseralen Systems, oder krystallinische Körner von blaugrüner Farbe.

Künstlich, durch Fällung eines Silbersalzes mit Bromkalium dargestellt, bildet es einen gelblichen Niederschlag, der sehr leicht zu einer gelben Masse schmelzbar ist. Das Bromsilber ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, leicht löslich aber in Ammoniak und unterschwefligsauren Alkalien. Am Lichte wird es durch Reduction violett, durch Chlor wird es unter Freiwerden des Broms in Chlorsilber verwandelt.

Jodsilber.

Jodsilber: Ag J. Auch das Jodsilber ist natürlich krystallisirt in mehreren Silbererzen Mexicos aufgefunden. Es bildet dünne, biegsame, perlgraue Blättchen. Künstlich, durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silber mit Jodkalium, erhalten, stellt es einen gelblich-weißen Niederschlag dar, der in Wasser unlöslich und auch in verdünnter Salpetersäure wenig löslich ist, aber auch in Ammoniak sich sehr wenig auflöst, wodurch man das Jodsilber vom Chlor- und Bromsilber unterscheiden und trennen kann. Es ist leicht schmelzbar, verändert sich am Lichte, aber nicht so rasch wie Chlorsilber und wird durch Chlor und Salzsäure in Chlorsilber umgesetzt. In Jodkalium löst es sich zu einem Doppelsalze auf.

Fluorsilber.

Das **Fluorsilber**, Ag Fl im geschmolzenen, $\text{Ag Fl} + 4 \text{aq.}$ im krystallisirten Zustande, ist eine sehr leicht lösliche, unbeständige Verbindung.

Verbindungen des Silbers mit Schwefel.

Es ist nur eine Verbindung des Silbers mit Schwefel bekannt; sie ist dem Oxyde proportional zusammengesetzt.

Schwefel-
silber.

Schwefelsilber: Ag S oder $\text{Ag}_2 \text{S}$. Das Schwefelsilber findet sich natürlich als Silberglanz, ein im tesseralen System krystallisirendes Mi-

neral von vollkommenem Metallglanz und schwärzlich grauer Farbe; kommt übrigens auch amorph als Silberschwärze vor.

findet
sich natür-
lich als
Silberglanz.

Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoffgas.

Auch metallisches Silber zersetzt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte, hierauf beruht die Schwärzung des Silbers in schwefelwasserstoffhaltiger Luft und beim Kochen von schwefelhaltigen Speisen, z. B. Eiern in Silbergefäßen. Das Schwefelsilber verbindet sich mit mehreren anderen Schwefelmetallen und mit Schwefelarsen und Schwefelantimon. Die Rothgültigerze sind derartige natürlich vorkommende Verbindungen.

Silber und Antimon.

Eine natürlich vorkommende Legirung des Silbers mit Antimon ist das Spiessglanzsilber.

Nach der Zusammensetzung aller seiner Verbindungen ist das Silber ein entschieden einwerthiges Metall.

Legirungen des Silbers.

Das zu Essgeräthen, Schmucksachen, Münzen u. dgl. verarbeitete Silber ist nie chemisch rein, da das reine Silber zu weich ist und leicht abgegriffen und abgenutzt sein würde, sondern stets mit Kupfer legirt, wodurch es einen höheren Härtegrad erlangt.

Legirungen
des Silbers.

Unser verarbeitetes Silber ist daher eine Legirung von Silber und Kupfer. Nächst diesen Legirungen des Silbers sind die mit Gold zu erwähnen, von denen beim Golde die Rede sein wird.

Mit Kupfer lässt sich das Silber in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Diese Legirungen sind bis zu $\frac{1}{8}$ Kupfergehalt weiss, bei mehr Kupfer aber röthlich. Die für Münzen und Silbergeräthe angewendeten Legirungen des Silbers mit Kupfer müssen einen bestimmten Gehalt an Silber haben, der in den verschiedenen Culturländern gesetzlich geregelt ist.

In Deutschland wird dieser Gehalt noch häufig durch das Wort Löthigkeit ausgedrückt. Dieser Ausdruck bezieht sich auf eine gedachte Einheit: auf das Münzgewicht: eine Mark, welche 16 Lothen entspricht. Unter einer feinen Mark versteht man 16 Loth Feinsilber oder chemisch reines Silber. Jedes Loth der feinen Mark ist in 18 Gran eingetheilt. Unter beschickter Mark versteht man 16 Loth mit Kupfer legirtes Silber und der Gehalt einer solchen beschickten Mark an Silber ist eben die Löthigkeit. 15löthiges Silber ist also solches, welches in je 16 Loth 15 Loth Silber und 1 Loth Kupfer enthält, 12löthiges solches, welches in je 16 Lothen 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer enthält, 8löthiges eine Legirung von 8 Loth Kupfer und 8 Loth Silber.

In verschiedenen Ländern ist die gesetzliche Löthigkeit verschieden. In Preussen wird 12löthiges Silber verarbeitet, in Süddeutschland und Oesterreich 13löthiges. In Frankreich wird der Feingehalt der Legirungen durch pro mille ausgedrückt, d. h. es wird angegeben, wie viel Silber in 1000 Thln. der Legirung enthalten ist. Silber von $\frac{950}{1000}$ Feingehalt ist demnach solches, welches in 1000 Gewichtstheilen 950 Gewichtstheile Silber und 50 Gewichtstheile Kupfer enthält u. s. w.

Bei den Silbermünzen wird der Feingehalt das Korn genannt. Er ist ebenfalls gesetzlich geregelt. In Frankreich und den deutschen Staaten beträgt der Feingehalt der groben Silbermünzen $\frac{900}{1000}$, d. h. 10 Gewichtstheile derselben enthalten 9 Gewichtstheile Silber. Der sogenannte Münzfuss ist der Gehalt der Münzen an Feinsilber, gegenwärtig in Deutschland durch die Anzahl der Münzstücke ausgedrückt, in welchen ein Zollpfund = 500 Grammes Feinsilber, d. h. chemisch reines Silber, enthalten ist. Ein Pfund Feinsilber wird zu 30 preussischen Thalern oder Vereinsthalern ausgeprägt, es enthält mithin jedes Thalerstück $16\frac{2}{3}$ Grm. reines Silber. Es ist ferner 1 Pfund Feinsilber enthalten, in $52\frac{1}{2}$ süddeutschen und 45 österreichischen Gulden. Die Silberscheidemünze ist überall viel geringhaltiger, meist 3- bis 5löthig.

Man ertheilt den Kupferlegirungen das Ansehen reinen Silbers und einen höheren Glanz, durch das sogenannte Weissieden. Dieses besteht darin, dass man die Legirung bis zur Rothgluth erhitzt, wobei sich das Kupfer oberflächlich oxydirt und sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kocht, wobei das Kupferoxyd sich auflöst. Die matte Silberfläche wird dann durch Poliren wieder glänzend gemacht.

Alle älteren Silbermünzen, wie Brabanter-, sogenannte Laubthaler, Kronenthaler, enthalten Gold und Platin, wie überhaupt alles im Verkehr befindliche Silber, welches nicht aus Scheidereien stammt.

Gold und Platin werden in den Münzscheidereien durch Behandlung des alten verarbeiteten Silbers mit heisser concentrirter Schwefelsäure als sogenanntes Scheidegold, welches dabei ungelöst bleibt, abgeschieden, während Silber und Kupfer als schwefelsaure Salze in Lösung gehen. Aus dieser Lösung wird durch hineingestelltes Kupfer das Silber niedergeschlagen und aus der nun nur noch Kupfervitriol enthaltenden Lösung dieser durch Abdampfen als Nebenproduct gewonnen.

Eine Legirung des Silbers mit Quecksilber findet sich als sogenanntes Silberamalgam in Krystallformen des tesseralen Systems krystallisirt. Dieses Mineral besitzt eine silberweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Seine Zusammensetzung scheint eine wechselnde zu sein. Auch künstlich können Silberamalgame leicht dargestellt werden.

Versilberung.

Unedle Metalle, wie Kupfer, Messing u. a., werden zuweilen versilbert, d. h. mit einer Schicht von Silber überzogen, um ihnen Ansehen und Eigenschaften des Silbers zu geben.

Silber-
amalgam.

Versilber-
ung.

Bei den sogenannten silberplattirten Waaren geschieht dies auf mechanischem Wege, indem der Ueberzug von Silberblech durch Pressen zwischen Walzen, in der Glühhitze bewerkstelligt wird.

Bei der eigentlichen Versilberung unterscheidet man die Feuerversilberung, die kalte Versilberung und die galvanische Versilberung. Die Feuerversilberung besteht darin, dass auf die zu versilbernden Metalle ein Silberamalgam aufgetragen wird und dieselben dann bis zur vollständigen Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden, wo dann das Silber darauf zurückbleibt. Die kalte Versilberung kann auf trockenem oder auf nassem Wege bewerkstelligt werden. Erstere besteht darin, auf die gereinigten Metallflächen ein Gemenge von Chlorsilber, Chlornatrium, Pottasche und Kreide einzureiben; bei der Versilberung auf nassem Wege werden die mit Salpetersäure gebeizten Metalle mit der Versilberungsflüssigkeit: eine Auflösung eines Gemenges von Chlorsilber, Chlornatrium und Weinstein, gekocht. Zur Versilberung auf galvanischem Wege benutzt man als Elektrolyten eine Auflösung von Cyansilber in Cyankalium.

Auch Glas kann versilbert werden. Die dazu dienende Versilberungsflüssigkeit ist eine ammoniakalische, mit kaustischem Kali oder Natron vermischte Auflösung von salpetersaurem Silber, die, mit einer Lösung von Milchzucker, oder gewissen anderen organischen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, das Silber auf sorgfältig gereinigte Glasflächen als Spiegel absetzt. Man benutzt dieses Verhalten zur Herstellung der Silberspiegel, Spiegel, die statt mit Zinnfolie mit einer Silberschicht belegt werden und deren Fabrikation bereits eine ziemliche Ausdehnung erreicht hat. Ganz besonders werthvoll sind derartige Spiegel für optische Zwecke.

Versilberung von Glas.

G o l d.

Symb. Au. Aequivalentgewicht = 196,7. Atomgewicht Au^{III} = 196,7.
Specif. Gewicht 19,5.

Das Gold besitzt im compacten Zustande eine charakteristisch gelbe Farbe, ausgezeichneten Glanz, einen hohen Grad von Politurfähigkeit, ist ziemlich weich und von allen bekannten Metallen das geschmeidigste. Es ist zu Blättchen auszuschlagen, deren Dicke nur $\frac{1}{20000}$ Linie beträgt und die Licht mit grüner Farbe durchlassen, es lässt sich ferner zu so feinen Drähten ausziehen, dass ein 500 Fuss langer feinsten Golddraht nur einen Gran wägt. Das Gold ist strengflüssig, aber viel weniger wie Platin. Es schmilzt etwas schwerer wie Kupfer, über seinen Schmelzpunkt aber erhitzt, verflüchtigt es sich merklich.

Eigen-schaften.

Das Gold kann in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten werden, wenn man es geschmolzen langsam abkühlen lässt.

Im feinvertheilten Zustande stellt es ein braunes Pulver dar.

Das Gold hat zum Sauerstoff sehr geringe Affinität, es verbindet sich bei keiner Temperatur direct damit und vermag auch das Wasser nicht zu zersetzen. An der Luft, wenn es rein ist, verändert es sich in keiner Weise, es wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure und Schwefelsäure angegriffen, von Königswasser aber leicht zu Chlorid gelöst. Von Chlor und Brom wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen, daher auch von Salzsäure bei Gegenwart von Mangansuperoxyd aufgelöst. Auch von Flusssäure und schmelzenden Alkalien wird es nicht angegriffen.

Vorkommen.

Das Gold kommt meist gediegen in der Natur vor, doch findet es sich auch in Verbindung mit anderen Metallen. Die wichtigsten und reichhaltigsten Lager von gediegenem Golde sind in Südamerika, Sibirien (am Ural- und Altaigebirge), Californien und Australien. Von diesen sind die australischen wohl die reichhaltigsten. Das Gold kommt hier im Quarzsande vor und zwar in kleinen Blättchen, oder abgerundeten Körnern, doch hat man am Ural ein Mal einen 72 Pfund schweren Goldklumpen gefunden.

Auch der Sand sehr vieler Flüsse ist goldhaltig, so unter anderen der Sand des Rheins, der Donau, der Isar, des Inns. Natürlich vorkommendes gediegenes Gold ist gewöhnlich etwas silberhaltig. Ausserdem kommt es namentlich mit Tellur in Siebenbürgen und mit Silber und Palladium legirt, in Brasilien vor. Es ist endlich in geringeren Mengen in gewissen hüttenmännisch verarbeiteten Schwefelmetallen, im Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies u. dgl. enthalten. Dass es einen constanten Bestandtheil alter grober Silbermünzen ausmacht, wurde bereits weiter oben erwähnt.

Gewinnung.

Die Gewinnung des Goldes ist, insofern sie sich auf gediegenes, in Blättchen und Körnern vorkommendes Gold bezieht, eine rein mechanische Operation. Das in Bleierzen, immer gleichzeitig mit Silber, vorkommende Gold wird mit ersterem abgetrieben. Aus goldhaltigem Silber gewinnt man ersteres durch den bereits oben beim Silber beschriebenen Affinirungsprocess, indem man nämlich das goldhaltige Silber in concentrirter heisser Schwefelsäure löst, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt, oder durch die Quartscheidung oder die Quartscheidung: Silber von mindestens $\frac{1}{4}$ Goldgehalt (daher der Name Quartscheidung) wird in heisser Salpetersäure aufgelöst, wobei ebenfalls das Gold zurückbleibt und das Silber als salpetersaures Silber sich auflöst. Silberhaltiges Gold, d. h. Silber mit sehr vorwaltendem Gold, wird in Königswasser gelöst, wobei das Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Aus der Auflösung wird das Gold durch Eisenvitriol niedergeschlagen.

Bei sehr goldarmen Erzen, den goldhaltigen Arsenikabbränden u. dgl., hat man mit Erfolg versucht, das Gold durch Chlorwasser, oder eine Mischung von Chlorkalk und Salzsäure auszuziehen.

Geschichtliches. Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Die künstliche Darstellung dieses Metalls war das Hauptziel der Alchymisten. Sie kannten schon das Knallgold und das Goldchlorid und im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts schon, wurde der Goldpurpur zur Darstellung des rothen Glases angewendet.

Geschichtliches.

Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Goldes bekannt, nämlich ein Goldoxydul, AuO oder Au_2O , und ein Goldoxyd, AuO_2 oder Au_2O_3 .

Keines dieser Oxyde kann auf directe Weise dargestellt werden, beide sind für sich in der Hitze reducirbar.

Goldoxydul: AuO oder Au_2O , ist ein dunkelviolettes Pulver, welches durch Erhitzen reducirt wird, Salzsäure zerlegt es in metallisches Gold und Goldchlorid. Mit Säuren bildet es keine wohlcharakterisirten Salze.

Goldoxydul.

Das Goldoxydul entsteht bei der Zersetzung des Goldchlorürs mit Kalilauge.

Goldoxyd: AuO_2 oder Au_2O_3 , auch Goldsäure genannt, ist ein braunes Pulver, sich in der Hitze und theilweise schon am Lichte reducirend, ebenso durch viele andere reducirende Agentien. Mit Säuren verbindet es sich nur schwierig, leichter mit Basen. In letzteren Verbindungen spielt es die Rolle einer Säure. Man erhält es durch Vermischen einer Auflösung von Goldchlorid mit kohlenurem Natron bis zur Neutralisation und Kochen.

Goldoxyd.

Haloidsalze des Goldes.

Sie sind den Oxyden proportional zusammengesetzt.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist das

Goldchlorid: AuCl_3 . Diese Chlorverbindung ist in der gewöhnlichen, durch Auflösung des Metalls in Königswasser erhaltenen Goldauflösung enthalten. Das Goldchlorid ist eine zerfliessliche, gelbbraune Masse, die in Wasser mit charakteristischer gelbrother Farbe und auch in Alkohol und Aether löslich ist. Wird die Auflösung des Goldes in Königswasser langsam verdunstet, so erhält man lange, gelbe, nadelförmige Krystalle, wie es scheint eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure.

Goldchlorid.

Beim vorsichtigen Erhitzen verliert das Goldchlorid einen Theil des Chlors und verwandelt sich in das gelblichweisse Goldchlorür: AuCl , bei stärkerer Hitze zerfällt es in Gold und Chlorgas.

Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut dunkelpurpurfarben und es wird aus ihr durch die meisten reducirenden Agentien das Gold als braunes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, gefällt, so durch Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure,

Eisen, Kupfer und andere Metalle, Eisenvitriol und organische Substanzen. Auf der Reduction des Goldes aus seinen Auflösungen durch Eisenvitriol beruht die Darstellung chemisch reinen Goldes aus kupferhaltigem. Man löst das käufliche Gold in Königswasser auf, dampft ab, nimmt in Wasser auf und setzt Eisenvitriollösung zu, wodurch alles Gold als braunes Pulver gefällt wird. Mit den meisten übrigen Chlormetallen bildet das Goldchlorid Doppelhaloidsalze, die löslich, von gelber Farbe und krystallisirbar sind.

Das Goldchlorid bildet sich bei Einwirkung des Chlorgases auf Gold und beim Auflösen des Metalls in Königswasser. Letztere Darstellungsweise ist die gewöhnliche.

Von den Verbindungen des Goldes sind noch besonders zu erwähnen:

Schwefelgold.

Schwefelgold: AuS_3 oder Au_2S_3 , ein in Schwefelkalium leicht lösliches schwarzes Pulver, welches durch Zersetzung von Chlorgold mit Schwefelwasserstoffgas erhalten wird.

Tellurgold.

Tellurgold findet sich in Verbindung mit Tellursilber im Mineralreiche als Schrifterz, nach der Formel $AgTe$, $2AuTe_3$ oder Ag_2Fe , Au_2Fe_3 zusammengesetzt, vorzugsweise in Siebenbürgen. Tellurgold enthaltende Mineralien sind ferner das Weisstellurerz (Au , Ag , Pb , Te und S) und das Blättertellur (Au , Ag , Cu , Pb , Te und S), beide ebenfalls in Siebenbürgen vorkommend.

Knallgold.

Knallgold stellt ein olivengrünes Pulver dar, welches man durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid oder Goldoxyd erhält. Es explodirt durch Stoss, Reibung oder Erhitzen mit grosser Gewalt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Nach Einigen wäre das Knallgold eine Verbindung von Goldoxyd und Ammoniak, nach Anderen enthielte es Stickstoffgold.

Goldpurpur.

Goldpurpur. Man versteht unter dieser Bezeichnung ein, Gold, Zinn und Sauerstoff enthaltendes Präparat, welches in der Porzellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother Farben und zur Darstellung des schönen Rubinglases Anwendung findet. Ueber die Constitution dieses Körpers ist man, da er nach verschiedenen Bereitungsweisen von verschiedener Zusammensetzung erhalten wird, noch nicht im Klaren. Er stellt ein violettfarbendes Pulver dar und wird durch Fällung der Goldchloridlösung mittelst Zinnchlorür, oder durch Behandlung einer Legirung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure dargestellt.

Nach der Zusammensetzung seines Chlorids etc. erscheint das Gold als dreiwertiges Metall.

Legirungen des Goldes.

Goldlegirungen.

Das Gold legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht und bildet namentlich auch mit Quecksilber, bei directer Einwirkung Amalgame. Die praktisch wichtigsten Legirungen des Goldes sind aber die mit Silber und Kupfer.

Das Gold findet nämlich in reinem Zustande keine Verwendung zur Anfertigung von Geräthen, Münzen, Schmucksachen u. dgl., und zwar deshalb, weil reines Gold zu weich ist und sich sehr bald abnutzen würde. Das verarbeitete Gold ist meist mit Kupfer, oder Silber, oder auch wohl mit beiden Metallen legirt, wodurch es eine grössere Härte gewinnt und gleichzeitig leichter schmelzbar wird.

So wie dies beim Silber der Fall ist, ist auch der Gehalt des verarbeiteten Goldes gesetzlich geregelt, namentlich gilt dies von den Goldmünzen. In Deutschland wird der Gehalt der Goldlegirungen an Gold gewöhnlich durch das Wort „karätig“ ausgedrückt. Die Einheit ist: nämlich 1 Mark Gold, welche in 24 Karate (1 Karat = 12 Grän) eingetheilt ist. Eine beschickte Mark ist eine Mark legirtes Gold. Ein- und zwanzigkarätiges Gold ist demnach solches, in welchem in einer Mark 21 Karate Gold und 3 Karate Silber oder Kupfer etc. enthalten sind. Danach verstehen sich die Ausdrücke zwanzigkarätig, sechszehnkarätig etc. von selbst. In Frankreich und gegenwärtig vielfach auch in Deutschland wird der Gehalt des verarbeiteten Goldes durch $\frac{1000}{1000}$ ausgedrückt. $\frac{750}{1000}$ Goldgehalt einer Legirung ist ein solcher, dass in 1000 Gewichtstheilen der Legirung 750 Gewichtstheile Gold und 250 Theile Silber oder Kupfer enthalten sind.

Die Goldmünzen sind mit Silber oder Kupfer, oder auch wohl mit beiden zugleich legirt. Der Gehalt der wichtigeren derselben ist folgender:

Französische Goldmünzen enthalten 900 pr. m. (pro mille) Gold, Oesterreichische und holländische Ducaten enthalten über 23 Karat oder 974 pr. m. Gold,

Preussische Friedrichsd'or 21 Karat 8 Grän, oder 875 pr. m., auch wohl 893 pr. m. Gold,

Preussische und Vereinskronen 900 pr. m. Gold.

Englische Sovereigns 22 Karat oder nicht ganz 902 pr. m. Gold.

Ausser zu Münzen u. dgl. findet das Gold auch als sogenanntes Blattgold Anwendung. Blattgold ist zu ausserordentlich feinen Folien Blattgold. ausgeschlagenes Gold, man verwendet dazu beinahe chemisch reines, nur sehr wenig legirtes Gold. Das sogenannte unächte Blattgold ist eine zu dünnen Blättern ausgeschlagene Legirung von Zink und Kupfer.

Vergoldung.

Die Methoden zur Vergoldung unedler Metalle sind ähnliche, wie Vergoldung die der Versilberung. Nämlich:

1. Vergoldung durch Blattgold. 2. Feuervergoldung, durch Auftragen von Goldamalgam und Erhitzen. 3. Kalte Vergoldung, durch Einreiben von fein vertheiltem Gold, oder Niederschlagen des Goldes aus seiner Lösung, auf den zu vergoldenden Gegenstand. Zur Vergoldung von Stahl dient eine Lösung von Goldchlorid in Aether, in wel-

che der Stahl eingetaucht wird. 4. Galvanische Vergoldung. Als Vergoldungsflüssigkeit benutzt man eine Lösung von Goldchlorid in Cyankaliumlösung.

Zur Vergoldung von Glas verwendet man eine, mit Natronlaug versetzte Auflösung von Goldchlorid-Clornatrium, die man in das zu vergoldende Glasgefäß, in welchem sich eine Mischung von Alkohol und Aether befindet, giesst.

Platin.

Symb. Pt. Aequivalentgewicht = 99. Atomgewicht $Pt^V = 198$. Specif. Gew. 21,5.

Eigen-
schaften.

Das Platin kann in vier verschiedenen Zuständen erhalten werden: geschweisst, geschmolzen, als sogenannter Platinmohr und als Platin-schwamm.

Die Eigenschaften des compacten Platins sind folgende:

a. des
compacten
Platins,

Das compacte Platin hat eine weisse, etwas ins Bläuliche ziehende Farbe, vollkommenen Metallglanz und im geschweissten Zustande eine bedeutende Härte; im geschmolzenen Zustande aber ist es weisser und weicher, ebenso weich als es das reine Kupfer ist. Es ist in hohen Grade geschmeidig, hämmerbar, schweisbar und lässt sich zu sehr dünnen Drähten ausziehen. Eine nur sehr geringe Verunreinigung mit anderen Metallen beeinträchtigt seine Geschmeidigkeit aber bedeutend, so dass das käufliche, gewöhnlich iridiumhaltige Platin viel spröder ist, als vollkommen reines.

Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen, es schmilzt nicht in der Hitze des Schmiedeeisenfeuers, eine Eigenschaft, die es als Material für Tiegel zu chemischem Gebrauche so ausserordentlich werth voll macht. Es schmilzt aber mit Leichtigkeit in der Flamme des Knalgasgebläses und über der Deville'schen Gebläselampe, in welcher Leuchtgas durch Sauerstoff verbrannt wird, im Kalktiegel; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich. In der Weissglühhitze, bei der es noch lange nicht schmilzt, lassen sich zwei Platinstücke zusammenschweissen. Das geschmolzene Platin zeigt im Augenblicke des Erstarrens die bereits beim Silber erwähnte Erscheinung des Spratzens.

An der Luft verändert sich das Platin nicht und hat überhaupt eine sehr geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Auch in der stärksten Hitze oxydirt es sich an der Luft nicht, vermag auch das Wasser in keiner Weise zu zersetzen und wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure, noch endlich von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure im Gerdingsten angegriffen.

Dies ist ein weiterer Grund für den hohen Werth von Platingefässen für die praktische Chemie, deshalb dampft man z. B. die englische Schwefelsäure in Platinkesseln ein, verwendet solche Kessel bei der Scheidung des Silbers in den Münzscheidereien, u. s. w.

Von Königswasser aber wird das Platin leicht und vollständig aufgelöst.

Von Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd sowie von Chlorlithium wird das Platin ziemlich stark angegriffen, noch mehr von einem Gemenge von Salpeter und Kaliumhydroxyd. Auch eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift Platingefäße stark an, indem sich dabei sprödes Kieselplatin bildet. Das in Kohlentiegeln geschmolzene Platin nimmt aus diesen Kohlenstoff und Silicium auf und wird dadurch sehr spröde. Es ist dies wegen der Vorsicht beim Gebrauch der Platintiegel wichtig zu wissen, man darf aus diesem Grunde Platin nicht zwischen Kohlen erhitzen.

Mit dem Namen Platinmohr bezeichnet man Platin im Zustande ausserordentlich feiner Vertheilung, wie man es durch Reduction gewisser Verbindungen desselben auf nassem Wege erhält. Der Platinmohr ist ein kohlschwarzes schweres Pulver, welches stark abfärbt und durch Druck weisse Farbe und Metallglanz annimmt. Es giebt verschiedene Methoden seiner Darstellung. Eine der am häufigsten angewandten besteht darin, eine Lösung von Platinchlorür in Kalilauge mit Alkohol zu vermischen. Auch durch Reduction von Platinchlorid mittelst Zinks, metallischen Eisens, oder mittelst Zuckers und kohlsauren Natrons wird es nicht selten dargestellt.

b. des fein
vertheilten
Platins.
Platinmohr.

In der Form von Platinschwamm stellt das Platin eine graue, schwammige, weiche Masse dar, welche in Weissglühhitze und bei starkem Druck sich zu einer compacten Masse zusammenschweissen lässt und unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Man erhält das Platin in dieser Form durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid.

Platin-
schwamm.

Das Platin im feinvertheilten Zustande, als Platinmohr und als Platinschwamm, besitzt ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Gase, namentlich für Sauerstoff. 1 Volumen Platinmohr kann mehrere hundert Volumina Sauerstoff in seinen Poren verdichten. Diese Absorption scheint aber zugleich von einer wenigstens theilweisen Verwandlung dieses Sauerstoffs in die allotropische Modification desselben, welche wir Ozon oder activen Sauerstoff nennen, begleitet zu sein, denn das feinertheilte Platin besitzt die Fähigkeit, Oxydationswirkungen der energischsten Art schon bei gewöhnlicher Temperatur hervorzurufen. So bewirkt es die Verbrennung des Wasserstoffs, des Knallgases, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, des Weingeistes zu Essigsäure, in letzterem Falle nicht selten unter Entflammung. Aber auch dem Platin im compacten Zustande, als Blech oder Draht, kommt, wengleich nicht in dem hohen Grade, diese Fähigkeit zu. So kann man z. B. Ammoniak, welches sich in einer Flasche, den Boden derselben gerade bedeckend, befindet, dadurch sehr rasch in salpetrigsaures Ammonium verwandeln, dass man in die Flasche einen, zu einer Spirale aufgewickelten dicken erhitzten Platindraht wiederholt einführt, ebenso kann man Aether auf diese Weise nicht allein allmählich

oxydiren, sondern auch nachweisen, dass in diesem Falle der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft wirklich activ wird, denn es wird dabei bei Gegenwart von Wasser Wasserstoffsperoxyd gebildet. Giebt man auf den Boden der Flasche etwas Wasser und Aether, führt wiederholt die glühende Platinspirale ein und schüttelt, so nimmt alsbald auch das Wasser die Fähigkeit an, Jodkaliumstärke zu bläuen. Auf der gleichen Ursache beruht das Phänomen, welches die Davy'sche Glühlampe darbietet.

Davy's
Glühlampe.

Bringt man in der in Fig. 181 versinnlichten Weise über dem Dochte einer gewöhnlichen, mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gespeisten Weingeistlampe, eine Spirale von sehr dünnem Platindraht an, zündet hierauf die Lampe an und löscht sie, wenn die Spirale glüht, rasch aus, so fährt letztere fort zu glühen, indem sich dabei das Gemenge von Alkohol und Aether fortwährend oxydirt und zwar unter einer Wärmeentwicklung, die hinreicht, um das Platin glühend zu erhalten.



Man kann diesen Versuch auch in der Fig. 182 versinnlichten Weise modificiren. Am Boden des Kelchglases befindet sich etwas Aether. Die an einer Pappscheibe befestigte Platinspirale wird zum Rothglühen erhitzt und dann mittelst der Pappscheibe, die nicht luftdicht schliessen darf, auf das Glas aufgesetzt. Die Spirale fährt fort zu glühen.

Alle diese Erscheinungen zeigen, dass der Grund der energisch oxydirenden Wirkungen des Platins, wobei es selbst keine Veränderung erleidet, nicht allein in der sauerstoffabsorbirenden Kraft desselben im feinvertheilten Zustande liegen könne, da auch dichtes Platin ähnliche Wirkungen ausübt und überdies eine blosse Verdichtung des Sauerstoffs seine so sehr gesteigerten Affinitäten nicht genügend zu erklären vermöchte. Die wichtigen Beobachtungen, die von Schönbein über die Bildungsweisen des Ozons gemacht wurden, lassen keinem Zweifel Raum, dass das Platin in der That die Fähigkeit besitze, den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon zu verwandeln; sie ergeben aber ferner noch, dass es als Platinmohr mit anderen Körpern die Eigenschaft theilt, bereits vorhandenen activen Sauerstoff in seiner Wirkung zu steigern.

Man hat früher diese merkwürdigen Wirkungen des Platins, bei welchen es selbst nicht verändert wird, als durch seine blosse Gegenwart hervorgerufen angesehen und sie katalytische oder Contactwirkungen genannt. Was nun seine oxydirenden Wirkungen anbelangt, so ist durch die Entdeckung einer allotropischen Modification des Sauerstoffs und das Studium seiner Bildungsweisen, der Schleier etwas gelüftet. Noch zu erklären bleibt aber eine andere Wirkung des Platins, die, bei höherer Temperatur die Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoff zu vermitteln. Platinmohr und Platinschwamm verlieren mit der Zeit ihre Wirksamkeit, sie können sie aber, ersterer

durch Reinigung mit Salpetersäure und letzterer durch Ausglühen, wieder erlangen.

Vorkommen. Das Platin gehört zu den sehr seltenen Metallen. Es findet sich in der Natur nur gediegen, aber gewöhnlich nicht rein, sondern mit Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium, welche Metalle stete Begleiter des Platins sind und daher auch Platinerzmetalle genannt werden, zuweilen auch mit Eisen und Kupfer gemengt vor. Es stellt meist kleine stahlgraue, metallglänzende Körner dar, ist aber auch schon in Stücken von der Grösse eines Taubeneies und darüber und von einem Gewichte von 10 bis 20 Pfund aufgefunden. Die Hauptplatinlager sind in Russland am Ural, in Nord- und Südamerika (Californien und Brasilien namentlich), ferner auf Borneo und Domingo. In den Platinsandlagern findet es sich gewöhnlich auch noch von Gold, Silber und anderen Mineralien, wie Chromeisen, Titaneisen, begleitet.

Der Goldsand der Flüsse, auch Europas, ist ebenfalls meist platinhaltig, auch alles nicht aus Scheidereien stammende Silber (vergleiche Seite 644) ist platinhaltig, so dass also das Platin, obgleich spärlich vorkommend, ein sehr weit verbreitetes Metall ist. Der Platingehalt der Platinerze schwankt zwischen 73 bis 86 Proc.

Gewinnung. Man konnte das Platin bis vor Kurzem nur auf nassem Wege, im Grossen von den selbes begleitenden Metallen trennen. Die auf mechanischem Wege möglichst gereinigten Erze wurden nämlich mit Königswasser behandelt, wobei ein grosser Theil der fremden Metalle ungelöst zurückblieb, während das Platin in Lösung ging. Die gesättigte Platinlösung wurde mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt, wodurch der grösste Theil des Platins als Ammoniumplatinchlorid gefällt wurde. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag hinterliess gegläht, das Platin als Platinschwamm. Der Platinschwamm wurde unter Wasser fein zerrieben, unter einer starken Presse zu einem Kuchen zusammengespreßt und dieser, bis zur Weissgluth erhitzt, durch Hämmern in compactes Platin verwandelt. Gegenwärtig aber wird das Platin aus den Platinerzen auf trockenem Wege nach übrigens ziemlich umständlichen Methoden abgeschieden und dabei in einem Zustande der Reinheit erhalten, der für die gewöhnlichen Anwendungen dieses Metalls, ein genügender ist. Es wird ferner das Platin nun in grossen Massen geschmolzen (man hat durch Schmelzen Platinbarren von 100 Kilogr. Gewicht hergestellt) und die Platingeräthe können durch Formenguss erhalten werden.

Geschichtliches. Das Platin ist erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Um diese Zeit wurde es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas gefunden und wegen seines silberähnlichen Aussehens Platina, von dem Spanischen *plata*, Silber, genannt. Wood brachte es 1741 nach Europa. Als eigenthümliches Metall wurde es zuerst von Wollaston und Scheffer erkannt und beschrieben. Um das nähere Studium desselben und seiner Verbindungen haben sich vor-

zugsweise Tennant, Wollaston, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht, während H. St. Claire Deville und Debray Apparate zum Schmelzen des Platins im Grossen und Methoden zur Ausbringung des Platins aus seinen Erzen auf trockenem Wege erdnen haben.

Anwendun-
gen des
Platins.

Das Platin ist ein für den Chemiker unentbehrliches Metall. Es wird für chemische Zwecke in der Form von Blechen, Drähten, Schmelztiegeln, Retorten, Schalen, Löffeln, Spateln u. s. w. gebraucht und kommt in seiner Anwendung, wegen seiner Strengflüssigkeit, seiner Festigkeit und seiner Fähigkeit, von den stärksten einfachen Säuren nicht angegriffen zu werden, bisher durch kein anderes Metall ersetzt werden. Seines Werthes als edlen Metalls halber wurden in Russland daraus Münzen geprägt und wird es noch gegenwärtig zu Schmuck- und Galanteriewaaren verarbeitet. In der Form von Platinschwamm ist es bekanntlich der wesentlichste Bestandtheil der Döbereiner'schen Feuerzeuge (vergl. S. 100). Sein Preis liegt zwischen dem des Goldes und Silbers. Zu chemischen Geräthen wird es vorzugsweise in Paris und London verarbeitet. Zu den bekanntesten Fabriken gehören die von Desmoutis et Chapuis in Paris, Matthey in London und Heräus in Hanau.

Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Platins bekannt: ein Oxydul und ein Oxyd. Keines von ihnen kann aber auf directem Wege erhalten werden.

Sie sind ebenso wie ihre Verbindungen in der Hitze und durch reducirende Agentien leicht zersetzbar.

Platinox-
ydul und
Platinox-
ydulsalze.

Platinoxydul: PtO oder $Pt\theta$. Graues bis dunkelviolettes Pulver. Sein Hydroxyd: $PtHO_2$ oder $PtH_2\theta_2$, schwarz, in Kali mit brauner Farbe löslich. Mit Säuren die Platinoxydulsalze bildend, die noch wenig studirt sind. Beim Glühen werden sie in metallisches Platin verwandelt.

Das Platinoxydul erhält man durch Reduction des Platinchlorürs durch Kali, seine Salze durch Auflösung des Hydroxyds in den betreffenden Säuren.

Platinox-
yd und Platin-
oxydsalze.

Platinoxyd: PtO_2 oder $Pt\theta_2$. Schwarzes Pulver. Das Platinhydroxyd: PtH_2O_4 oder $PtH_4\theta_4$ oder $PtO_2, 2HO$, rostfarben und dem Eisenoxydhydrat ähnlich. Bildet mit Säuren die Platinoxydulsalze. Dieselben sind gelb oder braun, röthen Lackmus, schmecken schrumpfend und lassen beim Glühen metallisches Platin zurück. Durch reducirende Agentien wird aus ihren Auflösungen metallisches Platin, in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt. Schwefelwasserstoff fällt aus ihnen schwarzes Schwefelplatin.

Das Platinoxyd stellt man durch Glühen des Platinhydroxyds dar, dieses erhält man durch Fällung des salpetersauren Platinoxyds durch

Kali. Die Platinoxysalze werden durch Zersetzung des Platinchlorids durch gewisse Salze der betreffenden Säuren, mittelst doppelter Affinität dargestellt.

Die Verbindungen des Platins mit Sauerstoff bieten wenig Interesse dar und sind auch noch wenig studirt. Die Veränderung, welche Platingefäße durch Einwirkung von kaustischen Alkalien in Rothglühhitze erleiden, rührt von einer oberflächlichen Bildung von Oxyd her.

Haloidsalze des Platins.

Die Verbindungen des Platins mit Chlor sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich:

Platinchlorür: $PtCl$ oder $PtCl_2$. Dunkelgraugrünes, in Wasser unlösliches Pulver, in Salzsäure löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Chlorgas und Platin und giebt, in Kali gelöst und mit Alkohol vermischt, Platinmohr. Wird durch Königswasser in Platinchlorid verwandelt.

Man erhält das Platinchlorür durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids.

Platinchlorid: $PtCl_2$ oder $PtCl_4$. Das Platinchlorid stellt eine zerfliessliche, dunkelrothbraune Masse dar, welche sich in Wasser mit schön rothgelber Farbe löst. Die Lösung röthet Lackmus, schmeckt adstringirend und färbt die Haut braunschwarz. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen verwandelt es sich in Platinchlorür, stärker erhitzt, zerfällt es in Chlor und Platin. Der Zusammensetzung des Chlorides entsprechend, erscheint das Platin als vierwerthiges Element.

Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne. Die Auflösung des Platinchlorids ist die in den Laboratorien zur Nachweisung und Bestimmung des Kalis und Ammoniaks angewendete Platinlösung.

Verbindungen des Chlorplatins mit anderen Chlormetallen. — Chlorplatin-Doppelsalze.

Platinchlorür und Platinchlorid vereinigen sich leicht mit anderen Chlormetallen, namentlich aber mit Chlorkalium, Chlorrybidium, Chlorcaesium, Chlornatrium und Chlorammonium zu Doppelverbindungen, von denen die des Platinchlorids mit Chlorammonium, Chlorkalium und Chlornatrium eine besondere Erwähnung verdienen.

Kaliumplatinchlorid: $PtCl_2, KCl$ oder $PtCl_4, 2KCl$. Diese Verbindung fällt aus einer concentrirten Platinchloridauflösung auf Zusatz

eines Kalisalzes in Gestalt eines schön citronengelben, schweren krystallinischen Pulvers nieder, welches unter dem Mikroskop sich aus kleinen Octaëdern bestehend erweist. Ist in Wasser, wengleich schwierig, löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in pomeranzengelben Octaëdern. In Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Platin. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung bedient man sich des Platinchlorids zur Nachweisung des Kalis. Wenn aber die Kalilösungen sehr verdünnt sind, so bewirkt Platinchlorid darin keinen Niederschlag, da eben das Kaliumplatinchlorid in vielem Wasser löslich ist. Werden aber die mit Platinchlorid versetzten Kalilösungen im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so bleibt alles Kali als Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück. Diese Verhältnisse benutzt man auch zur quantitativen Bestimmung des Kalis.

Rubidium
und
Caesiumplatinchlorid.

Rubidium- und Caesiumplatinchlorid gleichen mit Ausnahme der Löslichkeit in Wasser dem Kaliumplatinchlorid in allen Stücken. Sie sind aber viel schwieriger löslich in Wasser als letzteres.

Das Natriumplatinchlorid: $PtCl_2, NaCl$ oder $PtCl_4, 2NaCl$, ist in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich. Aus einem Gemenge von Kali- und Natronsalzen fällt daher Platinchlorid nur das Kali. Dieses Verhalten benutzt man zur Unterscheidung und Trennung von Kali und Natron.

Ammoniumplatinchlorid.

Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak: $PtCl_4 \cdot NH_4Cl$ oder $PtCl_4 \cdot 2NH_4Cl$. Diese Verbindung wird aus Platinchloridlösungen durch Salmiak und andere Ammoniaksalze, als schön gelber krystallinischer schwerer Niederschlag gefällt, der, mit Ausnahme einer etwas helleren Farbe, von dem Kaliumplatinchlorid durch seine Beschaffenheit nicht zu unterscheiden ist; wie letzteres krystallisirt das Ammoniumplatinchlorid in Octaëdern und ist in Wasser ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt beim Glühen Platin als sogenannten Platinschwamm, es ist deshalb die Darstellung dieser Verbindung, der Ausgangspunkt für die Darstellung des Platins auf nassem Wege.

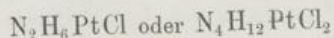
Man benutzt das Verhalten der Ammoniaksalze gegen Platinchlorid zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Ammoniaks.

Platinbasen.

Platinbasen.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen sehr merkwürdige, Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthaltende Verbindungen, die starke Basen darstellen und in ihrem ganzen Charakter und namentlich in ihren Verbindungen mit Säuren, die grösste Analogie mit Ammoniak zeigen. Ueber ihre Constitution sind die Ansichten unter den Chemikern noch sehr getheilt. Eine der hierher gehörigen Verbindungen

erhält man, wenn man Platinchlorür längere Zeit mit kaustischem Ammoniak kocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten eine Verbindung in blassgelben Krystallen ab, deren empirische Formel



ist. Man hat sie chlorwasserstoffsäures Diplatosamin genannt. Durch Digestion mit Silberoxyd bildet sich Chlorsilber und Diplatosamin: $\text{N}_2\text{H}_7\text{PtO}_2$ oder $\text{N}_4\text{H}_{14}\text{PtO}_2$.

Das Diplatosamin ist eine starke dem Ammoniak höchst ähnliche Base, welche in Wasser leicht löslich und fast so ätzend wie Kali ist. Mit Säuren bildet es wohlcharakterisirte, in ihrem Typus und Verhalten den Ammoniaksalzen ähnliche Salze.

Wird das Diplatosamin erhitzt, so verliert es 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak und verwandelt sich in eine neue Base: das Platiniak oder Platosamin, NH_3PtO oder $\text{N}_2\text{H}_6\text{PtO}$, die mit Säuren ebenfalls krystallisirte Salze bildet.

Platin und Schwefel.

Die Verbindungen des Platins mit Schwefel sind den Oxyden proportional zusammengesetzt, nämlich PtS oder PtS Platinsulfür und PtS_2 oder Pt_2S_2 Platinsulfid.

Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

Legirungen des Platins.

Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht; die meisten dieser Legirungen sind leicht schmelzbar und man darf daher in Platinegefäßen Metalle, oder Verbindungen, woraus sich Metalle leicht reduciren können, nicht zum Glühen erhitzen. Eine Legirung von Platin und Rhodium ist sehr geschmeidig, höchst strengflüssig und wird von Königswasser nicht angegriffen; sie eignet sich daher sehr zur Anfertigung chemischer Geräthschaften. Platinlegirungen.

P a l l a d i u m.

Symb. Pd. Aequivalentgewicht = 53. Atomgewicht $\text{Pd}^{\text{IV}} = 106$. Specif. Gew. 11,4.

Dem Platin in Farbe und Geschmeidigkeit sehr ähnliches Metall. Wie dieses sehr strengflüssig, doch unter den Platinmetallen das am leichtesten schmelzbare. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich unter Ausstossung grünlicher Dämpfe. Beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an. Eigenschaften.

In Bezug auf Oxydationsfähigkeit steht es dem Silber sehr nahe, doch ist es leichter oxydirbar. Es löst sich in Salpetersäure auf, in Jodwasserstoffsäure und in Königswasser. Auch von erhitzter Schwefelsäure wird es angegriffen.

Vorkommen.

Vorkommen. Steter Begleiter des Platins in den Platinerzen. Auch in einem Golderze Brasiliens, *Oure poudre* (faules Gold), kommt es vor. In Europa ist es bis jetzt nur bei Tilkerode im Harze mit Gold und Selenblei gefunden worden.

Gewinnung.

Gewinnung. Das in den Handel kommende Palladium wird aus dem Golderze Brasiliens gewonnen.

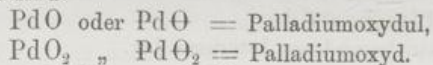
Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Palladium wurde 1803 von Wollaston im Platinerz entdeckt, später von H. St. Claire Deville und Debray mit Bezug auf seine Schmelzbarkeit und Gewinnung näher studirt.

Verbindungen des Palladiums.

Die Verbindungen des Palladiums sind den Platinverbindungen sehr ähnlich.

Seine Oxyde sind:



Beide für sich durch Erhitzen reducirbar.

Palladiumoxydul.

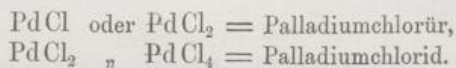
Das Palladiumoxydul ist eine schwarze, metallglänzende Masse; verbindet sich mit Wasser zu einem Hydroxyd, mit Säuren zu den Palladiumoxydulsalzen. Sie sind braun oder roth gefärbt, ebenso ihre Auflösungen, aus letzteren wird das Palladium leicht reducirt. Das salpetersaure Palladiumoxydul wird als Reagens auf Jodmetalle, aus welchen es schwarzes Palladiumjodür fällt, angewendet.

Palladiumoxyd.

Das Palladiumoxyd ist ebenfalls schwarz, bildet mit Säuren keine bestimmten Salze und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Palladium und Chlor.

Die Verbindungen des Palladiums mit Chlor sind den Oxyden proportional:



Das Chlorid erhält man durch Auflösen des Metalls in Königswasser, das Chlorür durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids; Chlorür und Chlorid vereinigen sich mit anderen Chlormetallen, namentlich mit Chloralkalimetallen, zu Doppelverbindungen, die den correspondirenden Platinverbindungen analog sind (Kalium- und Ammonium-Palladiumchlorid). Nach der Zusammensetzung seines Chlorides und seines Oxydes erscheint das Palladium sowie das ihm auch sonst so sehr ähnliche Platin als vierwerthiges Metall.

Das Palladiumchlorür ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Leuchtgas; mit Palladiumchlorür getränkte Leinwandstreifen in einen Luftraum gebracht, der nur geringe Mengen von Leuchtgas enthält, färben sich braun bis schwarz in Folge der Reduction des Palladiums. Aehnlich wie Leuchtgas wirken Kohlenoxydgas, Grubengas, ölbildendes Gas und Wasserstoffgas.

Palladiumchlorür ist ein empfindliches Reagens auf Leuchtgas.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumchlorür entstehen den Platinbasen analoge basische Verbindungen: die Palladamine.

I r i d i u m.

Symb. Ir. Aequivalentgewicht = 99. Atomgewicht Ir^{IV} = 198. Specif. Gew. 21,15.

Graues, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver, oder zusammengesinterte Masse. Ist sehr strengflüssig und kann nur mittelst des Deville'schen Gebläses, auch da nur schwierig, geschmolzen werden. Geschmolzen dem Platin ähnlich, jedoch spröde, rein weiss, polirtem Stahl ähnlich sehend, bei Rothgluth etwas hämmerbar.

Eigenschaften.

Das Iridium ist in allen Säuren und selbst in Königswasser unlöslich, es oxydirt sich aber beim Glühen an der Luft, namentlich beim Schmelzen mit Kali und Salpeter. Mit Chlornatrium gemengt und in Chlorgas geglüht, verwandelt es sich in Chlorid.

Das Iridium ist stets Begleiter der Platinerzen, findet sich ferner mit Osmium legirt, als Osmium-Iridium in zinnweissen, metallglänzenden Körnern, endlich als gediegenes, aber immer platinhaltiges Iridium in tesserale Krystallen oder Körnern von einem specif. Gewicht = 23. Platin und Iridium legiren sich leicht mit einander und es ist das in den Handel gebrachte Platin meist iridiumhaltig. Die Platin-Iridiumlegirungen sind spröder wie Platin, aber bei 20 Proc. Iridiumgehalt noch hämmerbar.

Das natürlich vorkommende platinhaltige unreine Iridium ist der schwerste aller bekannten Körper.

Man gewinnt es aus den Platinrückständen.

Es wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Das natürlich vorkommende unreine Iridium ist der schwerste Körper.

Verbindungen des Iridiums.

Dieselben sind im Ganzen noch wenig studirt und bieten auch für den Zweck dieses Lehrbuches kein Interesse dar.

Verbindungen des Iridiums.

Die Oxyde des Iridiums sind: IrO oder Ir Θ Iridiumoxydul, Ir₂O₃ oder Ir₂ Θ ₃ Iridiumsesequioxid und IrO₂ oder Ir Θ ₂ Iridiumoxyd.

Die Chlorverbindungen sind den Oxyden proportional zusammengesetzt. Die Lösungen seiner Verbindungen sind schwarzbraun oder dunkelpurpurroth.

Aus den Lösungen des Chloriridiums fällt Salmiak Iridiumplatinchlorid als dunkelrothen Niederschlag.

R u t h e n i u m u n d R h o d i u m.

Symb. Ru u. Rh. Aequivalentgewicht = 52 u. 52. Atomgewicht $Ru^{IV} = 104$,
Rh = 104. Specif. Gewicht vom Ruthenium 11 bis 11,4, vom Rhodium 12,1.

Eigen-
schaften.

Das 1843 von Claus entdeckte Ruthenium ist dem Iridium sehr ähnlich, seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist aber bedeutender. Nach dem Osmium ist es das strengflüssigste Metall. Es hat zahlreiche Oxyde: RuO oder $Ru\Theta$, Ru_2O_3 oder $Ru_2\Theta_3$, RuO_2 oder $Ru\Theta_2$, RuO_3 oder $Ru\Theta_3$, endlich RuO_4 oder $Ru\Theta_4$, welche als Oxydul, Sesquioxid, Oxyd, Rutheniumsäure und Ueberrutheniumsäure bezeichnet werden.

Ferner kennt man vom Ruthenium ein Chlorür, $RuCl$ oder $RuCl_2$, ein Sesquichlorid, Ru_2Cl_3 oder $RuCl_3$, und ein Chlorid, $RuCl_2$ oder $RuCl_4$.

Kommt in den Platinerzen vor.

Das Rhodium, 1804 von Wollaston entdeckt, ist dem Platin in vielen Beziehungen ähnlich, es ist aber strengflüssiger als dieses, etwas weniger weiss als Silber, vollkommen metallglänzend und ebenso dehnbar und hämmerbar wie Silber. In Säuren und Königswasser ist es unlöslich, oxydirt sich aber beim Erhitzen an der Luft.

Seine Verbindungen bieten kein besonderes Interesse dar. Es sind 4 Oxyde: ein Oxydul, ein Sesquioxid, ein Oxyd, welche den entsprechenden Oxyden des Rutheniums proportional zusammengesetzt sind, und eine Rhodiumsäure, RhO_3 oder $Rh\Theta_3$, sowie ein Rhodiumchlorür, $RhCl$ oder $RhCl_2$ und ein Sesquichlorür, Rh_2Cl_3 oder $RhCl_3$ dargestellt.

Kommt im rohen Platin vor.

Eine Legirung des Platins mit Rhodium, mit etwa 30 Proc. des letzteren, dürfte in der nächsten Zukunft zu chemischen Gefässen Anwendung finden.

O s m i u m.

Symb. Os. Aequivalentgewicht = 100. Atomgewicht $Os^{IV} = 200$.
Specif. Gewicht 21,4.

Eigen-
schaften.

Das Osmium stellt eine bläulichweisse, metallisch-glänzende poröse, oder eine dichte eisenschwarze Masse dar, welche Glas ritzt. Das Osmium ist vollkommen unerschmelzbar, da es bei sehr hoher Temperatur, bevor

es noch schmilzt, sich verflüchtigt. Die Temperatur, bei welcher sich das Osmium verflüchtigt, ist etwa die, bei der das Platin verdampft. An der Luft erhitzt, verbrennt es schon in schwacher Glühhitze zu Osmiumsäure, ein sehr flüchtiger Körper von charakteristischem Geruch. Auch von Salpetersäure, sowie von Königswasser wird das Osmium zu Osmiumsäure oxydirt.

Das Osmium ist ein steter Begleiter des Platins, kommt namentlich auch als Osmium-Iridium vor, wird aus diesem oder den Platinrückständen gewonnen und wurde 1803 von Tennant entdeckt.

Von den Verbindungen des Osmiums sind zunächst die mit Sauerstoff erwähnenswerth. Das Osmium hat ein Osmiumoxydul, OsO oder $\text{Os}\Theta$, ein Osmiumoxyd, OsO_2 oder $\text{Os}\Theta_2$, eine osmige Säure, OsO_3 oder $\text{Os}\Theta_3$, und eine Osmiumsäure (auch Ueberosmiumsäure genannt) OsO_4 oder $\text{Os}\Theta_4$.

Die Osmiumsäure, OsO_4 oder $\text{Os}\Theta_4$, durch Verbrennen des Metalls im Sauerstoffgase, oder durch Auflösen desselben in Königswasser und Verdunsten der Lösung dargestellt, bildet farblose, glänzende Nadeln, die erhitzt schmelzen und sich verflüchtigen. Sie besitzt im dampfförmigen Zustande einen durchdringenden, chlorähnlichen Geruch und greift die Respirationsorgane sowie, die Augen heftig an. In Wasser ist sie löslich, aus ihrer Auflösung fällt metallisches Osmium bei Einwirkung der meisten reducirenden Agentien nieder. Sie findet gegenwärtig als mikroskopisches Reagens in der Histologie vielfache Anwendung.

Das Osmium bildet ferner mit Chlor dem Oxydul und Oxyd proportionale Verbindungen.

Die Metalle Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium und Palladium, welche das Platin in seinen Erzen stets begleiten und ihm sehr ähnlich sind, werden gewöhnlich unter der Bezeichnung Platinmetalle oder Platinerzmetalle zusammengefasst. Sie bilden eine natürliche Gruppe, welche als solche in zwei Abtheilungen zerfällt und zwar in

Platin	Palladium
Iridium	Rhodium
Osmium	Ruthenium.

Die Glieder der ersten Gruppe PtIrOs haben annähernd gleiches Atomgewicht 198, 198, 200 und annähernd gleiches specifisches Gewicht 21,5, 21,15 21,4. Ebenso die Glieder der zweiten Abtheilung: Pd, Rh, Ru . Atomgewicht 106, 104 und 104. Specif. Gewicht 11,4, 11,1 12,1.

Jedem Gliede der einen Abtheilung entspricht eines der anderen Abtheilung, welches ihm in chemischer Beziehung analog ist.

Sämmtliche Metalle der Gruppe, mit Ausnahme des Rhodiums, dessen Valenz controvers ist (einige Chemiker halten es für zweiwerthig, nach der Zusammensetzung des Chlorürs), erscheinen nach der Zusammensetzung ihrer Chloride als vierwerthig.

