

Lithiumcarbid, C_2Li_2 . Aus Lithiumcarbonat und C im elektr. Ofen: $Li_2CO_3 + 4C = C_2Li_2 + 3CO$. Kryställchen mit Wasser Acetylen gebend.

Das Lithium wird selbst aus concentrirten Salzlösungen durch Weinsäure, Platinchlorid, Ueberchlorsäure, Thonerdesulfat nicht gefällt, wodurch es sich, ganz wie das Natrium, von Kalium, Cäsium und Rubidium unterscheidet. Die Trennung der Lithiumverbindungen von denen des Natriums geschieht mit Hilfe der Löslichkeit des Chlorlithiums in Aetherweingeist (s. o.). Die carminrothe Färbung, welche Lithiumverbindungen der nichtleuchtenden Flamme ertheilen, oder die Beobachtung des Spectrums, machen den Nachweis dieses Elements äusserst leicht. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man das Sulfat oder Carbonat bei Abwesenheit anderer Alkalien; sind solche zugegen, dann führt man das Lithium in Phosphat über, indem man mit Natronlauge alkalisch macht, zur Trockne verdampft und den mit Wasser aufgeweichten Rückstand mit etwas Ammoniaklösung auswäscht; durch Zusatz von Fluorammon erhält man das erst in 3500 Th. Wasser lösliche Lithiumfluorid, LiF .

31. Natrium.

$Na = 23.05.$

Das Natrium gehört zu den am häufigsten vorkommenden Grundstoffen; da es jedoch eine sehr grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und den Halogenen besitzt, so trifft man es in der Natur stets verbunden mit anderen Elementen. In den Silicatgesteinen zeigt es sich sehr verbreitet; sein wichtigstes Auftreten jedoch ist dasjenige als Chlornatrium oder Kochsalz, $NaCl$. Dieses bildet als „Steinsalz“, stellenweise fast rein, gewöhnlich indessen gemengt mit Thon, Anhydrid, Gyps oder Mergel mächtige Lager und Stöcke in mehreren Gebirgsformationen; es findet sich aufgelöst in Quellen („Kochsalz“), manchen Landseen und im Meere („Seesalz“). Die Asche der in Salzwässern wachsenden Pflanzen ist meist sehr reich an Natronsalzen; in den Landpflanzen tritt das Natrium jedoch fast ganz gegen das Kalium zurück. Der Thierkörper enthält dagegen Natrium in allen seinen Theilen, so dass die Asche thierischer Flüssigkeiten bis zu 75 Proc. aus Chlornatrium besteht. Als weitere praktisch wichtige Vorkommnisse sind der Chilisalpeter, NO_3Na , sowie der Kryolith, AlF_6Na_3 , zu nennen. — Das Natriumcarbonat CO_3Na_2 , die Soda, findet sich namentlich in den Natronseen Aegyptens und war unter der Benennung Nitrum schon im Alterthum bekannt, wurde aber nicht von der Pottasche CO_3K_2 unterschieden; man betrachtete die beiden Substanzen nur als Varietäten, und stellte daher die auch aus der Asche von See- und Strandpflanzen gewonnene Soda mit der Pottasche aus Landpflanzen und dem Kaliumcarbonat aus geglühtem Weinstein einfach neben einander.

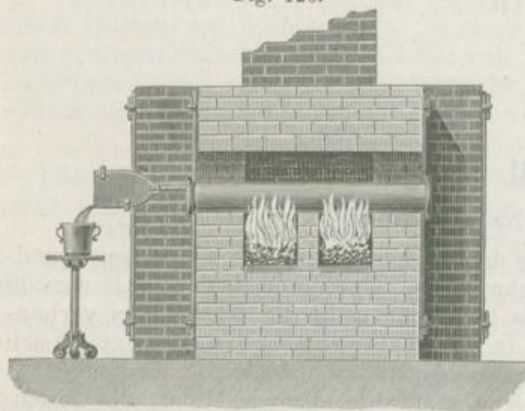
Die Erkenntniss des Natrons als eines eigenartigen Alkalis gewann man erst bei der Untersuchung des Kochsalzes. Die Wahrnehmung, dass durch die Vereinigung von Säure und Alkali salzartige Verbindungen entstehen, führte schon im 17. Jahrhundert zu der Ansicht, es

müsse im Kochsalz neben der daraus darstellbaren Salzsäure ein alkalischer Körper enthalten sein.

Den sicheren Nachweis dafür, dass diese Base des Kochsalzes von dem Alkali der Landpflanzen verschieden sei, erbrachte Duhamel 1736, welcher die Identität des Natrons aus Kochsalz mit dem ägyptischen „Natrium“ und der spanischen „Soda“ feststellte. Man nahm dann wahr (Marggraf 1758), dass die Base des Kochsalzes der nichtleuchtenden Flamme eine gelbe Farbe ertheile, während die Flammenfärbung der Pottasche bläulich war; dass die Verwandtschaft des Natrons zu Säuren geringer sei, als diejenige des gewöhnlichen Alkalis, und andere Unterschiede mehr.

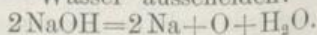
Die Isolirung des metallischen Natriums gelang H. Davy 1807,

Fig. 126.



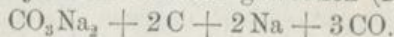
gleichzeitig mit derjenigen des Kaliums, durch Elektrolyse des Natronhydrats. Durch den galvanischen Strom wird geschmolzenes Natronhydrat zerlegt in metallisches Natrium, das am negativen Pol (Kathode) in Form silberglänzender Kugeln auftritt, während sich am positiven Pol (Anode) Sauerstoff und

Wasser ausscheiden:



Ebenso wird Chlornatrium in Chlor und Natrium gespalten: $2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$.

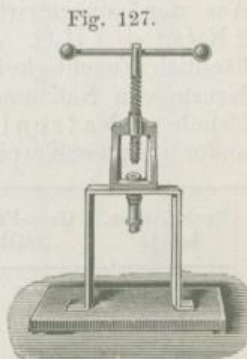
Gay-Lussac und Thénard zeigten 1808, dass man das Natronhydrat auch durch Eisen bei Weissglut zerlegen kann und Brunner stellte es zuerst durch sehr starkes Erhitzen eines Gemisches von Natriumcarbonat mit Kohle in eisernen Flaschen dar. Auf letztere Weise wird es noch jetzt im Grossen gewonnen (Fig. 126):



Für die Herstellung des Natriums werden 30 kg trockenes Natriumcarbonat, 13 kg Holzkohle und 5 kg Kreide sorgfältig gemischt und in einer meterlangen, cylindrischen Eisenretorte, welche vor dem directen Feuer durch Thonröhren geschützt ist, auf starke Weissglut erhitzt. Es entweicht zuerst Kohlenoxyd, dann Natriumdampf, welcher sich zunächst in einer mässig gekühlten Vorlage verdichtet, worauf das noch flüssige Natrium unter Steinöl aufgefangen wird. Mit Vortheil und bei etwas niedrigerer Temperatur lässt sich auch Aetznatron durch Kohle reduciren: $\text{NaOH} + \text{C} = \text{Na} + \text{H} + \text{CO}$. Man schmilzt das Metall unter Steinöl um, presst es durch leinene Beutel und giesst es in Barren. Die Ausbeute beträgt, wegen der nie vollständigen Mischung der Materialien etc. nur 40 Proc. der theoretischen.

Das Natrium ist ein silberweisses stark glänzendes Metall, das beim Umschmelzen in einer geschlossenen, mit Wasserstoff gefüllten Röhre zu spitzen Octaedern erstarrt. Das spec. Gew. ist 0.97 bei 0°, der Schmelz- und Erstarrungspunkt liegt bei 97.6° und der Siedepunkt bei etwa 742°.

Bei starker Kälte ist das Metall ziemlich hart, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen weich und sehr dehnbar. In dünnen Schichten ist der Dampf farblos, in dickeren schwach gefärbt. An völlig trockner Luft verändert sich das Natrium nicht und lässt sich daher in gut verschlossenen Flaschen auch ohne eine Steinöl- (besser Paraffinöl-)schicht aufbewahren; dagegen läuft es an feuchter Luft rasch an, zerfließt zunächst zu Natronhydratlösung und geht dann unter Aufnahme von Kohlendioxyd in das feste verwitternde Natriumcarbonat über. An der Luft in kleinen Stücken entzündet, verbrennt das Natrium mit hellem Glanz zu Natriumoxyd Na_2O . Das Wasser wird energisch zerlegt, indem das Metall geschmolzen auf dessen Oberfläche rotirt: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$; verhindert man das Rotiren des Natriums auf dem Wasser, z. B. durch zwischengeschobenes Fließpapier, so tritt Entzündung und Verpuffung ein. Mit vollkommen trockenem Chlorgas verbindet sich das Natrium erst bei höherer Temperatur zu NaCl , und verhält sich ebenso sehr indifferent gegen Brom und Jod. Das Natrium reducirt zahlreiche Metalloxyde und Chloride, wovon man namentlich für die Gewinnung von metallischem Aluminium Gebrauch machte. Letzterem Umstande ist es auch zu verdanken, dass das Natrium neuerdings zu einem verhältnissmässig wohlfeilen Körper geworden ist. Da das Natrium sich bei vielen Reactionen mit einem Ueberzug bedeckt, welcher seine weitere Einwirkung verhindert, benutzt man es oft in Drahtform, indem man das weiche Metall vermittelst einer Natriumpresse (Fig. 127) als Draht in ein untergestelltes passendes Gefäss hineinpresst. Fein zertheiltes Natrium erhält man auch, wenn man dasselbe unter Xylol schmilzt, durch starkes Schütteln in Tropfenform bringt und sodann erkalten lässt.



Natriumwasserstoff, Na_2H_2 . Leitet man Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck über geschmolzenes Natrium bei 300 bis 420°, oder erhitzt man das Metall in einer Wasserstoffatmosphäre, so nimmt dasselbe sein 237faches Volum vom Gase auf, indem die Formel Na_2H_2 237 Volume Wasserstoff auf 1 Metallvolum verlangt. Wasserstoffnatrium ist silberweiss, weich wie das Natrium selbst, schmilzt jedoch etwas leichter als dieses und wird kurz vor dem Schmelzen spröde und pulverisirbar. Spec. Gew. 0.959. Unter 760^{mm} beginnt es oberhalb 420° auch in einer Wasserstoffatmosphäre zu dissociiren.

Sauerstoffverbindungen des Natriums.

Natriummonoxyd, Na_2O . Durch Verbrennen von Natrium und Glühen des Products mit überschüssigem Natrium. Graue, schwer schmelzbare Masse, die sich mit Wasser sehr energisch verbindet.

Natriumhydroxyd, Natronhydrat, Aetznatron, NaOH . Lässt sich in sehr reinem Zustande erhalten, wenn man in einer Silberschaale Natrium mit Wasser zusammenbringt, die dickflüssige Masse bis

auf Rothglut erhitzt und noch geschmolzen in Stangen giesst. Im Laboratorium stellt man Aetznatron häufig dar, indem man mässig concentrirte Sodalösung mit Kalkhydrat behandelt ($\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{Ca(OH)}_2 = 2\text{NaOH} + \text{CO}_3\text{Ca}$) und vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat abfiltrirt; die Lösung (Natronlauge) wird für manche Zwecke direct benutzt, für andere zur Trockene (bis zum spec. Gew. 1.9, so dass sie beim Erkalten erstarrt) eingedampft. Das im Handel vorkommende Aetznatron (als sog. weisse kaustische Soda seit etwa 1860 Gegenstand grösserer Fabrication) wird grösstentheils direct beim Leblancverfahren (s. u. Soda), neuerdings auch durch Elektrolyse von Kochsalzlösung gewonnen.

Natriumoxydhydrat ist eine weisse, faserig krystallinische, spröde Masse, vom spec. Gew. 2.13, schmilzt bei Dunkelrothglut zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei Weissglut unter Zersetzung. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt unterhalb 0° das Hydrat $2\text{NaOH} + 7\text{H}_2\text{O}$. An der Luft ziehen grössere Stücke zuerst oberflächlich Feuchtigkeit an und bedecken sich dann mit einer trockenen Kruste von Natriumcarbonat. In Wasser ist das Natronhydrat äusserst löslich zu Natronlauge, deren Procentgehalt sich bei Abwesenheit anderer fester Körper direct aus dem specif. Gew. ermitteln lässt:

Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. NaOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. NaOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. NaOH
1.056	5	1.226	20	1.438	40
1.115	10	1.276	25	1.540	50
1.170	15	1.332	30	1.643	60

Das Natronhydrat findet vor allem Verwendung in der Seifenindustrie, indem es durch die Verseifung von Fetten die Natron- oder Kernseifen liefert; seine anderweitige Benutzung ist eine sehr vielseitige (Alizarin, Carbonsäuregewinnung, Holzstoffbereitung, Oxalsäure etc.).

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 . Wird erhalten, indem man Natrium in Aluminiumgefässen, in einem getrockneten Luftstrom nicht über 300° bis zum constanten Gewicht erhitzt. Weisse Masse, die sich leicht unter Sauerstoffentwicklung in Wasser löst; aus einer eiskalten Lösung scheidet sich dagegen im Exsiccator ein Hydrat $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ab. Das Natriumsuperoxyd gibt zwar beim Erhitzen für sich nur schwer Sauerstoff ab; greift indessen auch schwer oxydirbare Stoffe leicht an, und ist daher in der Glühhitze oft mit Vortheil verwendbar. Es verwandelt Chrom- und Manganoxyd sofort in Säuren und oxydirt, mit der Hälfte seines Gewichts an Soda gemengt, schwefelhaltige Mineralien beim Erhitzen auf höhere Temperatur in wenigen Minuten. Zu analytischen Zwecken wird es daher neuerdings empfohlen. Auch als Bleichmittel findet es Verwendung.

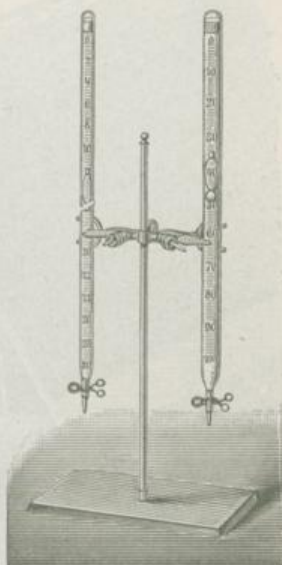
Natrylhydroxyd, NaHO_2 , entsteht beim Uebergiessen des Superoxyds mit Alkohol als weisses sandiges Pulver, das Sauerstoff schon bei ganz gelindem Erwärmen abgibt. (Berl. Ber. 27, 2297.)

Volumetrische oder Maassanalyse. — Alkalimetrie.

Freies oder auch an Kohlensäure gebundenes Alkali lässt sich quantitativ bestimmen, wenn man feststellt, wie viel Cubikcentimeter einer wässrigen Säurelösung von bekannter Stärke („Titer“, der für grössere Mengen einer jeden zu verwendenden Maassflüssigkeit von vornherein ermittelt wird) dazu erforderlich sind, das Alkali zu sättigen. Von der zu untersuchenden Substanz wägt man einige Gramme ab, löst sie in Wasser auf und fügt als „Indicator“ Lakmустinctur (oder einen der anderen geeigneten Farbstoffe) hinzu. Die saure Titerflüssigkeit lässt man dann zu der Lösung tropfenweise aus Büretten (Fig. 128) zulaufen, welche durch den Druck auf einen „Quetschhahn“ leicht unten zu öffnen sind. Jeder Tropfen der titrirten Säure erzeugt an der Einfallsstelle Rothfärbung der Lakmустinctur, welche beim Umschütteln verschwindet, solange das Alkali noch nicht vollständig durch die Säure gesättigt ist; sobald aber dieser Augenblick eintritt, erzeugt der geringste Ueberschuss der einfließenden Säure dauernde Rothfärbung des Lakmus. Liest man nunmehr an der graduirten Bürette die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure von bekanntem Wirkungswerthe ab, so kann man das Gewicht des in der abgewogenen Substanzprobe effectiv vorhanden gewesenen Alkalihydrats etc. mit grosser Genauigkeit berechnen. Auf dieselbe Weise lässt sich umgekehrt die Stärke aller wässrigen Säuren leicht und sicher ermitteln, indem man dieselben mit alkalischen Titerflüssigkeiten (oder „Normallösungen“) unter Zusatz von Lakmus etc. bis zu dem Augenblick titirt, wo das anfänglich durch die Säure geröthete Lakmus blau wird.

Für alkalimetrische Zwecke stellt man die Normallösungen gewöhnlich in der Stärke her, dass 1 Cubikcentimeter derselben 1 Aequivalentgewicht der betreffenden trockenen Substanz in Milligrammen in Lösung hat. So enthält 1 cm^3 „Normalsalzsäure“ $\text{ClH} = 35.4 + 1$ oder 36.4 Milligramm trockenen Chlorwasserstoff; 1 cm^3 „Normalnatronlauge“ NaOH enthält $= 23 + 16 + 1$ oder 40 Milligramm trockenen Natriumoxydhydrats gelöst: so dass also gleiche Volumina dieser beiden Lösungen sich gegenseitig sättigen: $\text{ClH} + \text{NaOH} = \text{ClNa} + \text{H}_2\text{O}$. Titirt man nun z.B. die Lösung einer Natronlauge von unbekannter Stärke mit Normalsalzsäure, und verbraucht hierbei bis zum Augenblick der Sättigung (an der Rothfärbung kenntlich) gerade 10 Cubikcentimeter der sauren Normallösung, so ergibt sich aus dem Vorstehenden, dass in der Natronlauge $10 \times 40 = 400$ Milligramm, oder 0.4 Gramm NaOH enthalten gewesen sind. — Die meisten Titrationen bedürfen zu ihrer Ausführung nur weniger Minuten.

Fig. 128.

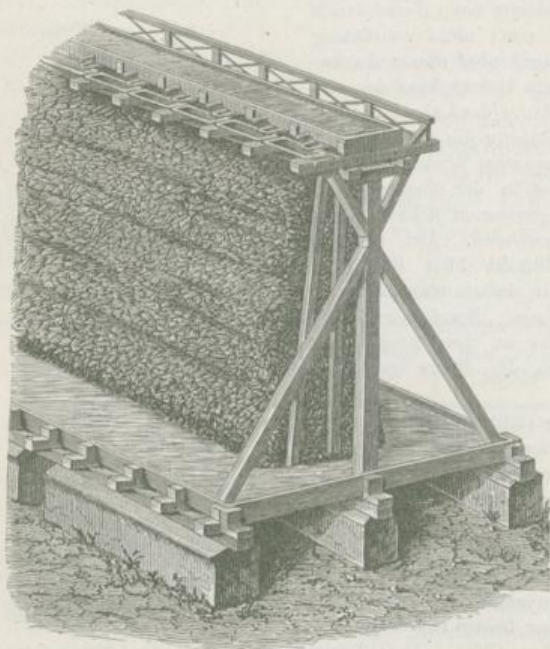


Halogenverbindungen des Natriums.

Chlornatrium, Steinsalz, Kochsalz, NaCl . Chlornatrium, dessen Vorkommen bereits oben (S. 333) besprochen wurde, findet sich als Steinsalz und als Salzsoole in reichlichster Menge in der obersten Schicht des Erdkörpers. Mächtige Steinsalzlager, die durch Verdunsten von Meerwasser entstanden sind, trifft man in den Tertiargebilden der Karpathen und in Siebenbürgen; in Salzburg, Steiermark und Tirol; in den Provinzen Sachsen und Brandenburg; es gibt wenige Länder, welche solche Lagerungen ganz entbehren müssen. Reines Steinsalz (mit 90–100 Proc. NaCl) wird bergmännisch gewonnen; noch öfter führt

man Wasser in die Ausbohrungen des Salzlagers ein, pumpt die mit Kochsalz gesättigte Soole aus und dampft sie zur Krystallisation ein. Die natürlichen Salzquellen sind derartige, freilich oft nur schwache Soolen; man lässt dieselben, zur möglichsten Ersparung von Brennmaterial, durch langsames Herunterrieseln über die haushoch aufgeschichteten Reisigbündel der Gradirwerke, an freier Luft möglichst eindunsten (Gradirprocess, Fig. 129); nach wiederholtem Gradiren

Fig. 129.



ist die Salzsoole so concentrirt, dass man sie in mächtigen Pfannen aus Eisenblech zur Krystallisation versieden kann.

Das reichste Vorkommen von Chlornatrium ist dasjenige im Meerwasser, welches 3.5 Proc. (stiller Ocean) bis 3.63 Proc. (atlantischer Ocean) feste Salze enthält; die Salze des atlantischen Oceans bestehen durchschnittlich aus etwa 77 Proc. Chlornatrium, 8 Proc. Chlormagnesium, 5 Proc. Magnesiumsulfat, 4.5 Proc. Calciumsulfat, 4 Proc. Chlorkalium, 1.5 Proc. Bromnatrium und -magnesium; in sehr geringen Mengen, meistens nur spurenweise, sind auch Verbindungen vieler anderer Elemente gelöst (vgl. S. 271). In süd-

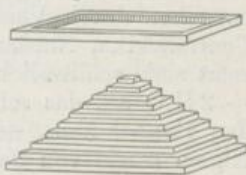
lichen Ländern, welche arm an Salzlagern sind, lässt man das Meerwasser in ein System von ausgegrabenen Becken mit undurchlässigem Thonboden einfließen und dort meistens lediglich durch die Sonnenwärme zur Krystallisation eindunsten; in den ersten Bassins scheiden sich Gyps und Thon ab, hierauf krystallisirt fast reines Chlornatrium (Seesalz) aus und die letzten Mutterlaugen enthalten neben Chlornatrium Magnesiumsulfat, aus welcher Mischung man durch starke Abkühlung Natriumsulfat gewinnt ($2 \text{NaCl} + \text{SO}_4\text{Mg} = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{MgCl}_2$). Der Salzgehalt einiger Landseen, deren Wasser verdunstet, ist sehr bedeutend; so beträgt z. B. derjenige des „todten Meers“ 22.3 Proc.

In vollkommen trockenem Chlorgas kann man Natrium schmelzen, ohne dass es seinen Glanz einbüsst und die Vereinigung zu NaCl tritt erst bei höherer Temperatur ein; in feuchtem Chlorgas dagegen entzündet sich Natrium von selbst. Zur Darstellung chemisch reinen Chlornatriums leitet man in eine kalt gesättigte und filtrirte Kochsalzlösung

Salzsäuregas, wobei sich das in concentrirter Salzsäure kaum lösliche Chlornatrium in kleinen glänzenden Krystallen ausscheidet: es wird mit concentrirter Salzsäure gewaschen, getrocknet und im Platintiegel geglüht. — Man kann auch reine Soda mit Salzsäure neutralisiren, eindampfen und glühen.

Das Chlornatrium kommt als Steinsalz gewöhnlich in grösseren Massen mit hexaedrischer Spaltbarkeit vor, bisweilen auch in schön ausgebildeten Würfeln. In eben solchen scheidet sich das Kochsalz beim Eindampfen seiner Lösung aus, indem sie bei langsamer Krystallisation an der Oberfläche der Lösung sich in treppenartigen, innen hohlen Pyramiden aneinander lagern (Fig. 130). Das spec. Gew. der Krystalle ist 2.16 bei 0°. Kochsalz schmilzt bei 850° und verdampft bei Weissglut ziemlich rasch. 100 Theile Wasser lösen bei 0° = 35.5 Theile Chlornatrium, bei 100° = 39.2 Theile, und bei 109.7°, wo die gesättigte Lösung siedet, = 40.3 Theile; so dass also die Löslichkeit des Chlornatriums in der Wärme kaum zunimmt. Kühlt man eine gesättigte Chlornatriumlösung durch eine Kältemischung ab, so scheiden sich monocline Krystalle $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ aus, bis die Temperatur auf -22° gesunken ist, worauf der ganze Rest der Lösung zu Krystallbüscheln $\text{NaCl} + 10\text{H}_2\text{O}$ erstarrt. Reines geglühtes Chlornatrium ist an der Luft vollkommen beständig; Feuchtigkeit zieht es nur in Gegenwart zerfliesslicher Magnesiumsalze an. In Alkohol oder Aether löst es sich nicht.

Figur 130.



Ein Mensch verbraucht jährlich etwa 10 Proc. seines Gewichts an Kochsalz. Wichtig ist dasselbe sodann namentlich für die Sodafabrication, und daneben für die Bereitung von Salzsäure. Ferner dient es der Viehzucht, der Gerberei, als Conservierungsmittel u. s. w.

Bromnatrium, NaBr . Gleicht dem Kochsalz vollständig; krystallisirt monoclin mit $2\text{H}_2\text{O}$, oberhalb 30° jedoch wasserfrei in Würfeln. Durch Glühen verändert es sich nicht. In Alkohol schwer löslich.

Jodnatrium, NaJ . Unterhalb 40° monoclin mit $2\text{H}_2\text{O}$, oberhalb wasserfreie Würfel. In Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Fluornatrium, NaF . Würfel, in etwa 25 Theilen Wasser löslich.

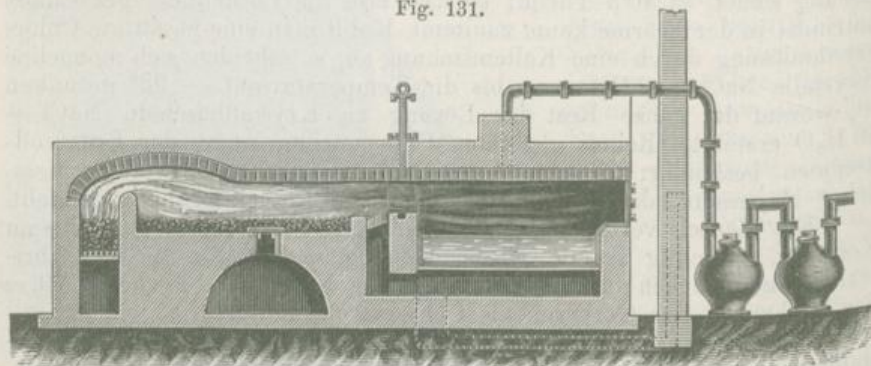
Salze des Natriums mit Oxysäuren.

Chilisalpeter, Natriumnitrat, NO_3Na . Ist neben dem Chlornatrium dasjenige Natronsalz, auf dessen natürliches Vorkommen man durchaus angewiesen ist. Es findet sich an der regenlosen Westküste Südamerikas, am reichlichsten zwischen dem 19 und 24° s. Br., in Peru und Bolivia. Von Chili aus wird er in den Handel gebracht (daher die Benennung). In einer Ausdehnung von 250 Kilometern bildet der Natronsalpeter dünne, mit Thon bedeckte Lager und wird durch Auslangen und Krystallisirenlassen gereinigt. Seine durchsichtigen, würfelähnlichen Rhomboeder sind mit Kalkspath isomorph; specif. Gew. 2.26; Schmp. 316° . In Wasser ist er sehr leicht löslich. Man verwendet den Natronsalpeter zur Darstellung von Salpetersäure, Kalisalpeter und

von Natriumnitrit, NO_2Na , in welches er beim Glühen mit Eisen, Kohle etc. leicht übergeht. Letzteres Salz bildet farblose kleine Krystalle, die namentlich für die Herstellung organischer Azofarbstoffe verwendet werden und sich gleichfalls in Wasser sehr leicht lösen.

Soda, Natriumcarbonat, kohlensaures Natron, CO_3Na_2 . Natronhaltige Gesteine werden durch Wasser und Kohlensäure unter starkem Druck und in der Wärme zersetzt, indem Natriumcarbonat entsteht, das (oft zugleich mit Natriumchlorid und Natriumsulfat) in den alkalischen Mineralquellen (Ems, Karlsbad) auftritt. Mitunter sammeln solche Quellen sich in Becken ohne Abfluss an, und dann entstehen durch Verdunsten des Wassers die Natronseen (Aegypten und Centralafrika, Nordamerika und besonders Californien). Aus diesen Seen setzt sich schliesslich vier-drittel-kohlensaures Natron $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{CO}_3\text{NaH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ab, das schon vor langen Zeiten in Aegypten als „Trona“ in den Handel kam. — Auch die Asche mancher Seepflanzen, Tange und Algen, sowie von Salicorniaarten etc., die auf Salzboden wachsen, ent-

Fig. 131.



hält Soda in reichlicher Menge, und solche ist während geraumer Zeit aus Südfrankreich und namentlich aus Spanien in den Handel gekommen. — Kalkreicher Boden wird an der Meeresküste und in salzliefernden Districten leicht sodahaltig: $\text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{NaCl} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CaCl}_2$, und man findet daher an manchen Orten (Ungarn, Indien) soda-reiche Salzauswitterungen von localer Bedeutung. Zur Zeit ist auf dem Weltmarkt die natürliche Soda ganz durch die künstliche verdrängt, und erst neuesterdinge erscheinen einige grössere Vorkommnisse von Bedeutung für die Zukunft, namentlich der seit 1886 genauer untersuchte Owen's Lake in Californien, ein See, dessen durch den Owen's river zugeführter Sodagehalt auf ca. 50 Millionen *t* geschätzt wird.

Bei wachsendem Verbrauch der Soda zwang ein fühlbarer Mangel an diesem für die Industrie äusserst wichtigen Salze Frankreich gegen Ende des vorigen Jahrhunderts zur Ausarbeitung eines Verfahrens, dasselbe aus Chlornatrium billig und gut herzustellen; das Leblanc'sche Verfahren der Sodagewinnung (1794) genügt sofort sehr weitgehenden Anforderungen und lieferte lange Zeit so gut wie ausschliess-

lich die Handelssoda, sowie die technisch so wichtige Salzsäure; seit 1866 entstand ihm jedoch ein gefährlicher Concurrent im Ammoniak-sodaprocess mit Hilfe dessen jetzt in Deutschland etwa 80 Proc. der Soda producirt werden. Aber auch dieses Verfahren wird neuerdings durch die elektrolytischen Processe (s. u.) bedroht.

I. Das **Leblanc'sche Sodaverfahren** besteht in der Herstellung von Natriumsulfat (aus Kochsalz und Schwefelsäure), Ueberführung desselben in rohes Natriumcarbonat (durch Schmelzen mit Kohle und natürlichem Calciumcarbonat), Reinigung der Rohsoda und Aufarbeitung der Sodarückstände.

Zur Darstellung des Natriumsulfats in den Sulfatöfen (Fig. 131) übergiesst man grobkörniges Kochsalz (2 Mol.) in schwach erwärmten Pfannen mit Schwefelsäure (1 Mol.). Unter Chlorwasserstoffentwicklung hat man zuerst:

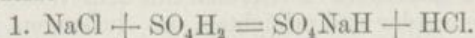
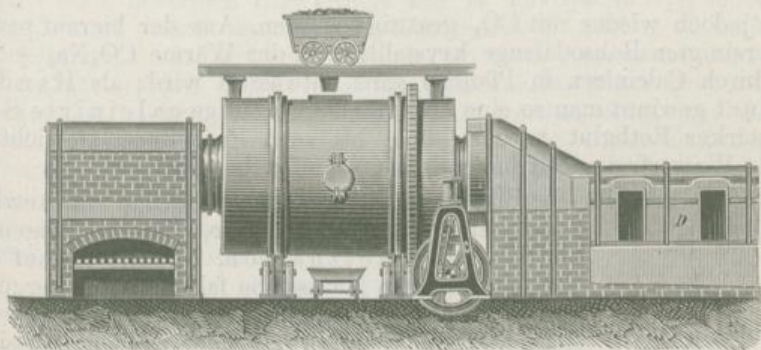
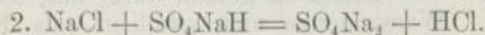


Fig. 132.



Das Natriumbisulfat geht dann, in Muffeln stärker geglüht, mit dem zweiten Chlornatriummolecul in neutrales Sulfat über:



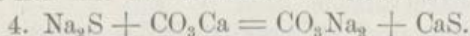
Der hierbei entweichende Chlorwasserstoff wird in einem System von säurefesten Thongefässen durch einen entgegenfliessenden Wasserstrom aufgenommen, so dass das entweichende Salzsäuregas zuerst mit fast schon gesättigter wässriger Lösung, dann mit reinem Wasser in Berührung kommt; schliesslich absorbirt man es in Coaksthürmen (Fig. 49 auf Seite 141), durch welche Wasser herunter rieselt, neuerdings aber auch in Thonthürmen, welche mit durchlöchernten Platten ausgesetzt sind und daher als „Plattenthürme“ bezeichnet werden (Salzsäure des Handels; Hauptverwendung: für Chlor und Chlorkalk).

Seltener wird das Chlornatrium durch directe Einwirkung von schwefliger Säure, Wasserdampf und Luft in eisernen Cylindern in Sulfat umgewandelt, indem man die Schwefelsäurefabrication umgeht; dieses Verfahren (Hargreaves) hat jedoch im Allgemeinen keine Verbreitung gefunden, da seine Anlage kostspielig ist und eine Einschränkung des Betriebs, je nach den äusseren Umständen, nicht ermöglicht.

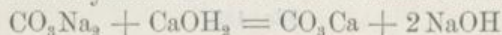
Die Umwandlung des Natriumsulfats in Rohsoda geschieht meistens in einem grossen, zur völligen Mischung der Materialien fortwährend rotirenden Cylinderofen, durch dessen mittleren feuerfest ausgemauerten Canal die Feuerungsgase beständig hindurchströmen (Fig. 132). In diesen Oefen, welche den früheren Handbetrieb ersetzt haben, schmilzt man das Sulfat mit magerer Kohle und zerstücktem Kalkstein; durch die Kohle findet zunächst Reduction des Sulfats zu Natriumsulfid statt:



Dieses setzt sich mit dem Kalkstein zu Soda und unlösl. CaS um:



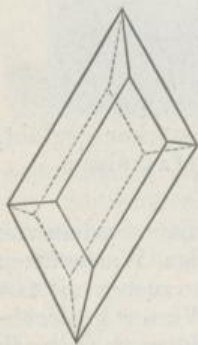
Die Schmelze wird mit wenig Wasser ausgelaugt. Ein nothwendiger Ueberschuss von Aetzkalk (aus überschüssigem Kalkstein und durch reducirende Kohle entstanden) löscht sich mit dem Wasser, treibt dadurch die Schmelze auseinander und erleichtert das Auslaugen ganz wesentlich; das aus diesem Kalkhydrat mit der Soda entstandene Aetznatron:



muss jedoch wieder mit CO_2 gesättigt werden. Aus der hierauf passend vorgereinigten Rohsodalange krystallisirt in der Wärme $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$, das durch Calciniren in Pfannen ganz entwässert wird; als Handelsproduct gewinnt man so eine ungefähr 98procentige calcinirte Soda. Bei starker Rothglut verliert diese bis zu 1 Proc. ihres Gewichts an CO_2 . Wasserfreies Natriumcarbonat schmilzt bei 850° .

Sorgt man für die Bildung einer genügenden Menge von Aetzkalk, dann liefert die Sodaschmelze, wie aus Obigem erklärlich, sofort Aetznatron, NaOH , das auf diese Weise in grossem Maassstabe fabrikmässig hergestellt wird. Diese Fabricationsmethode ist bisher wenigstens noch nicht durch ein anderes sehr aussichtsreiches Verfahren, die Elektrolyse von wässrigen Chlornatriumlösungen, verdrängt worden (s. u.).

Fig. 133.

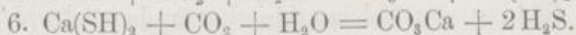


Die Soda kommt auch, aus einer genügenden Wassermenge umkrystallisirt, als Krystallsoda, $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, in den Handel. Diese leichter in Wasser lösliche und bekannteste Form des Natriumcarbonats (wegen ihres sehr in's Gewicht fallenden Wassergehalts für weitere Transporte nicht geeignet) krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur und in grossen monoclinen Prismen (Fig. 133), die an der Luft zu $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verwittern; da trocken wie in Lösung noch weitere Hydrate des Natriumcarbonats, die von der Temperatur abhängen, existiren, ist dessen Löslichkeit in Wasser bei 38° am grössten (100 Theile Wasser lösen bei $38^\circ = 51$ Theile CO_3Na_2 ; bei 0° lösen sich nur 7 Theile, bei 104° , dem Siedepunkt der Lösung, 45 Theile CO_3Na_2 in 100 Wasser).

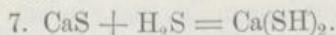
Beim Auslaugen der nach Gleichung 4 gebildeten Sodaschmelze mit wenig Wasser hinterbleiben die „Sodarrückstände“, die wesentlich aus Schwefelcalcium, CaS , bestehen. Da man mindestens ebenso vielen Rückstand erhält, als Soda, häufte sich derselbe in grossen Halden um

die Sodafabriken an, vergiftete durch Schwefelwasserstoff-Entwicklung Luft und Flüsse und entzog dem Sodaprozess fortwährend allen Schwefel. Die Aufarbeitung dieser Abfälle blieb für die Praxis lange ein ungelöstes Problem. Seit 1888 ist es Chance in England vollkommen geglückt, den Schwefel der Sodarückstände durch ein in Anlage und Ausführung wohlfeiles Verfahren in Schwefelwasserstoff, H_2S , umzuwandeln, den man verbrennt ($H_2S + 3O = SO_2 + H_2O$), dann in den Bleikammerprocess einführt und so fast quantitativ wieder in Schwefelsäure umsetzt.

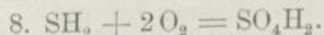
Kohlendioxyd wirkt auf Schwefelcalcium bei Gegenwart von Wasser nämlich so, dass zuerst Calciumsulphydrat entsteht; bei einem Ueberschuss von Kohlendioxyd wird das Sulphydrat zersetzt und sämtlicher Schwefelwasserstoff ausgetrieben:



Zur Verarbeitung des Sodarückstandes, rührt man denselben mit Wasser zu einem dünnen Brei an, beseitigt die wenigen groben Theile durch Sieben desselben und bringt ihn in ein System von hohen Cylindern, durch welche man die an Kohlendioxyd reichen Kalkofengase hindurchpumpt. In den Sodafabriken, wo auch Aetznatron oder Aetzkali erzeugt werden, bedarf man für jede einzelne dieser beiden Operationen schon mehr Aetzkalk, als gebrannt werden muss, um die zur Zersetzung des Sodarückstandes erforderliche Menge von Kalkofengasen zu liefern. Der beim Chanceprocess aus dem ersten Cylinder sich entwickelnde, noch stark verdünnte Schwefelwasserstoff trifft im zweiten Cylinder auf frischen Sodarückstand und wird dort unter Bildung von Calciumsulphydrat absorbiert:



Hierbei entweichen die in den Kalkofengasen angehäuften nutzlosen Beimengungen von Stickstoff u. s. w. in die Luft. Schliesslich treibt man aus dem zweiten Cylinder den Schwefelwasserstoff durch Kohlendioxyd (wiederum nach Gleichung 6) vollständig aus und fängt ihn in einem grossen Gasometer auf, dessen Sperrwasser durch eine Schicht hochsiedenden Steinöls bedeckt ist. Man erhält in der Praxis so ein Gas mit etwa 33 Proc. Schwefelwasserstoff. Dasselbe kann nach dem Vorschlag von Claus zu SO_2 verbrannt und hierauf in den Bleikammern wieder in Schwefelsäure (S. 183) zurückgeführt werden, in welcher Form man dann 90 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels wiedergewinnt:



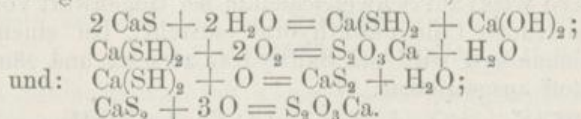
Der Rückstand in den Cylindern besteht zuletzt hauptsächlich aus kohlen-saurem Kalk in Schlammform, mit 2–3 Proc. Natriumcarbonat, und kann sofort wieder (nach Gleichung 4) zur Sodaschmelze dienen; ausserdem ist derselbe vorzüglich zur Cementfabrication geeignet.

Dergestalt ist das Leblanc-Sodaverfahren, die erforderliche Schwefelsäurefabrication inbegriffen, ein Kreisprocess, in den man als Ausgangsmaterialien nur Kochsalz und Kohle einzuführen hat; Salpeter, Schwefel und Calciumcarbonat sind nur die Vermittler der Umsetzungen

und werden bis auf einen kleinen Verlust, den man leicht decken kann, immer wiedergewonnen. —

Der nach dem Chance-Verfahren aus den Sodarückständen erhaltene Schwefelwasserstoff lässt sich nach dem Verfahren von C. F. Claus auch in sehr reinen Schwefel (S. 168) überführen.

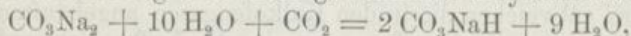
An verschiedenen Orten werden die Sodarückstände auf Natriumthiosulfat verarbeitet. Wasser und Luft wirken wesentlich nach folgenden Gleichungen auf die Sodarückstände ein, so dass S_2O_3Ca entsteht:



Ist die Bildung von Calciumthiosulfat in den Schwefellaugen möglichst vorgeschritten, so versetzt man sie mit Natriumsulfatlösung; Gyps fällt aus und Natriumthiosulfat (Antichlor) bleibt in der Lauge, die zur Krystallisation eingedampft wird (vgl. S. 191).

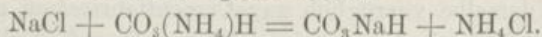
II. Auf der Herstellung von Natriumbicarbonat, doppelt kohlensaurem Natron, CO_3NaH , aus Kochsalz, Ammoniak und Kohlendioxyd beruht der **Ammoniak-Sodaprocess**. Derselbe ist im Princip seit mehreren Jahrzehnten bekannt, konnte jedoch nach vielen vergeblichen Versuchen erst seit 1866, durch Verbesserung der Apparate, welche hier eine ganz entscheidende Bedeutung für die Ergiebigkeit der Production haben, mit dem Leblanc-Verfahren erfolgreich concurriren.

Was zunächst das Natriumbicarbonat, CO_3NaH , anbetrifft, so ist dieses in manchen Mineralwassern vorhanden und wird am bequemsten für anderweitige Verwendungen bereitet, indem man Kohlendioxyd in concentrirte Sodalösung oder über gewöhnliche Krystallsoda leitet:

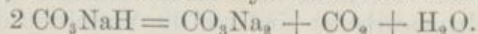


wobei das freiwerdende Wasser die Verunreinigungen der benutzten rohen Soda fortwäscht. Das Bicarbonat des Ammoniak-Sodaprocesses wird, um es für sich zu reinigen, aus warmem Wasser unter Druck umkrystallisirt. Natriumbicarbonat bildet ein weisses Pulver oder krystallinische Krusten. 100 Theile Wasser lösen CO_3NaH : bei $0^\circ = 6.9$ Theile, bei $15^\circ = 8.9$ Theile, bei $60^\circ = 16.4$ Theile. In Salzlösungen ist das Natriumbicarbonat noch schwerer löslich, als in Wasser. Beim Erhitzen zerfällt es sehr leicht in Natriumcarbonat, Kohlendioxyd und Wasser.

Der Ammoniak-Sodaprocess beruht nun darauf, dass man in eine kalt gesättigte Kochsalzlösung successive Ammoniak und unter Druck Kohlendioxyd einleitet: Chlornatrium und Ammoniumbicarbonat setzen sich dann grossentheils mit einander um, und es scheidet sich das gebildete Natriumbicarbonat (bis zu 80 Proc. der Theorie) krystallinisch aus, während Chlorammonium gelöst bleibt:



Das auskrystallisirte Natriumbicarbonat wird durch Calciniren in Soda verwandelt, indem Kohlendioxyd und Wasserdampf entweichen:



So einfach diese Operation zu sein scheint, bietet sie doch, da man das entweichende Kohlendioxyd und das Ammoniak aus dem anhaftenden, nicht ganz umgesetzten Ammoniumbicarbonat wieder in den Betrieb einführen muss, gewisse technische Schwierigkeiten. Aus dem gelösten Chlorammonium wird die Hauptmenge des Ammoniaks durch Kochen mit Kalkmilch regeneriert. Hiernach bleibt schliesslich nur Chlorealciumlösung übrig, welche vorläufig keinen besonderen Werth hat; es ist eine Hauptfrage für den allseitigen Erfolg des Ammoniak-Sodaprocesses, aus diesem Chlorealcium auf wohlfeile Art Salzsäure und Chlor (vgl. S. 136) herzustellen. Bisher ist diese Aufgabe jedoch an dem hierzu erforderlichen allzu grossen Kohlenverbrauch gescheitert.

Bis zum Ende der 70er Jahre wurde die Soda (einschliesslich Aetznatron und Bicarbonat) fast ausschliesslich nach dem Leblanc-Verfahren dargestellt. Um die Mitte der 80er Jahre war die Production fast gleichmässig auf die beiden concurrirenden Systeme vertheilt. Im Jahre 1890 überstieg die Sodaproduction der Welt bereits 1 Mill. Tonnen und 1894 wurden 72 Proc. aller Soda nach dem Ammoniakverfahren gewonnen. Zur Zeit hat das Leblanc-Verfahren, wegen der grossen darin angelegten Capitalien, seinen Hauptsitz noch in England.

III. Allem Anscheine nach werden sich Alkalien und Chlor oder Chlorpräparate mit der Zeit auch in einem einzigen Processe in vortheilhafter Weise herstellen lassen. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium erhält man Chlor und Natrium, und ganz ebenso bei derjenigen einer wässrigen Chlornatriumlösung an der Anode das Chlor, an der Kathode das Natrium, welches letztere dann aber mit dem Lösungswasser Natronhydrat und Wasserstoff gibt. Um die Zersetzungsproducte jedes für sich und ohne verunreinigende secundäre Einwirkung auf einander zu erhalten, trennt man die beiden Elektroden (die aus dichter Retortenkohle oder anderen widerstandsfähigen Materialien hergestellt werden) durch eine poröse Scheidewand (Diaphragma), wofür man hart gebrannte Thonmasse, Asbest und ähnliches empfohlen hat. Das Chlor wird entweder verflüssigt in den Handel gebracht oder findet sofortige Verwendung zur Chlorkalkfabrication; das Natronhydrat gewinnt man theils als solches durch Concentration unter Abscheidung des Kochsalzes, theils fällt man es durch Zuleiten von Kohlendioxyd als Natriumbicarbonat aus. Chlor und der freigewordene Wasserstoff lassen sich ferner zu Salzsäure verbinden. Obwohl die technischen Schwierigkeiten der Methode (die namentlich auch für Chlorkaliumlösungen — s. Kalihydrat, benutzt wird) neuerdings fast vollständig überwunden sind, ist die Stellung des neuen Concurrenzverfahrens zu den beiden älteren Sodaprocessen vorläufig noch unentschieden.

Neben diesen Methoden gibt es zahlreiche andere, mit deren Hilfe sich Soda gewinnen lässt. Der Kryolith, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, gibt durch Glühen mit Kalk unlösliches CaF_2 und lösliche Natriumaluminat wie $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$, aus denen man durch Einleiten von CO_2 Soda und Thonerde gewinnt; ein Verfahren, das in Nordamerika benutzt wird.

Dem grossartigen Aufschwung der Soda-Industrie verdankt man billiges Glas und billige Seife, also Licht und Sauberkeit. —

Natriumsulfat, schwefelsaures Natron, Glaubersalz, SO_4Na_2 , Natriumsulfat findet sich in grösseren Ablagerungen, sowie in Salzsoolen, Mineralwässern und kommt wasserfrei krystallisiert in rhombischen spitzen Pyramiden unter der Benennung „Thénardit“ vor. Es wird in grossen Mengen für Sodabereitung nach dem Leblanc-Verfahren (s. d.) gewonnen; entweder durch Erhitzen von 2 Mol. NaCl mit 1 Mol. SO_4H_2 , oder bisweilen auch nach dem Verfahren von Hargreaves. Bei diesem Verfahren lässt man, anstatt zuerst Schwefelsäure zu fabriciren und mit dieser Chlornatrium zu zersetzen, direct schweflige Säure, Wasserdampf und Luft auf Kochsalz in eisernen Cylindern einwirken, wobei ebenfalls Sulfat und Salzsäure entsteht. Die Gewinnung des Natriumsulfats aus dem Magnesiumsulfat und Chlornatrium des Meerwassers wurde bereits S. 338 erwähnt; dieselbe Methode kommt auch in Stassfurt zur Anwendung, indem man Kieserit verarbeitet. Der kleinere Theil des Natriumsulfats findet unter Zusatz von Kohle direct Verwendung zur Glasfabrication, oder wird für Ultramarin, sowie für pharmaceutische Zwecke verbraucht. Als Nebenproduct erhält man das Natriumsulfat auch bei der Kochsalz- oder Seesalzgewinnung (s. d.) und bei verschiedenen anderen chemischen Operationen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 900° ohne Zersetzung. Kühlt man eine bei 33° gesättigte Lösung des Salzes ab, so erhält man grosse durchsichtige monocline Säulen, $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, das gewöhnliche Glaubersalz, welches an der Luft unter Wasserabgabe verwittert. — 100 Theile Wasser lösen bei $33^\circ = 325$ Theile krystallisiertes Glaubersalz. Erhitzt man Glaubersalz für sich, so schmilzt es bei 33° , indem sich ein Theil des Natriumsulfats wasserfrei in kleinen rhombischen Octaedern ausscheidet, während der grössere Theil des Salzes in dem ausgetretenen Wasser gelöst bleibt. Oberhalb 33° ist das Natriumsulfat in Wasser immer weniger löslich, indem bei höherer Temperatur sein Hydrat auch in der Lösung zerfällt, und sich schwer lösliches wasserfreies Salz ausscheidet. 100 Theile Wasser von 100° lösen daher nur noch etwa 20 Theile des Hydrats auf. — Während sich bei $33^\circ = 325$ Theile des Hydrats in 100 Theilen Wasser lösen, nimmt die gleiche Wassermenge bei 0° nur 12 Theile des Hydrats auf. Trotzdem kann man die bei 33° gesättigte Lösung bei Ausschluss von Staub etc. noch unter gewöhnliche Temperatur abkühlen, ohne dass freiwillig Krystallisation erfolgt. Wirft man jedoch in eine derartige Lösung ein Kryställchen, oder kühlt man sie auf -10° ab, so gesteht dieselbe sofort unter starker Wärmeentwicklung zu einem Krystallbrei. Solche Lösungen mit labilem Gleichgewicht der Moleküle bezeichnet man als übersättigte Lösungen; es bedarf bei ihnen nur des geringsten Anstosses, um eine Zustandsänderung herbeizuführen.

Natriumbisulfat, saures schwefelsaures Natron, SO_4NaH . Entsteht aus NaCl und SO_4H_2 bei mittleren Temperaturen, krystallisiert bei gew. Temp. mit 1 H_2O , über 50° wasserfrei. Schmilzt bei 315° .

Natriumsulfit, $\text{SO}_3\text{Na}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, bildet monocline, leicht lösliche Krystalle. — **Natriumbisulfit**, SO_3NaH . Kleine, leicht lösliche Prismen. Geht an der Luft unter Abgabe von SO_2 in Sulfat über.

Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natron, Natriumthiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Darstellungsweisen und Verhalten

dieses als Antichlor in der Bleicherei, als Fixirsalz in der Photographie u. s. w. wichtigen Salzes wurden bei der unterschwefligen Säure (S. 191), sowie bei der Verwerthung der Sodarückstände (S. 191) besprochen. Es bildet grosse monocline Krystalle, ist in feuchter Luft hygroskopisch und in Wasser leicht löslich und geht in dieser Lösung allmählich bei Luftzutritt in Natriumsulfat, bei Luftabschluss in Natriumsulfit über, mit Abscheidung von Schwefel. Es bildet leicht, ganz wie das Natriumsulfat, übersättigte Lösungen. Säuren zersetzen es unter Abscheidung von S und SO_2 (vgl. S. 191).

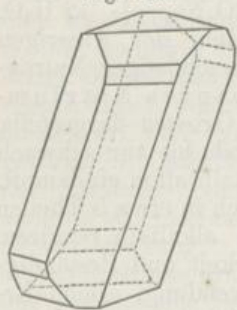
Natriumphosphate (vgl. S. 228; 229). Neutrales Natriumorthophosphat oder Natriumphosphat, $\text{PO}_4\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in sechsseitigen Säulen beim Eindampfen der wässrigen Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphats mit überschüssiger Natronlauge aus. — Gewöhnliches oder einfach saures Natriumorthophosphat, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$. Wird im Grossen dargestellt, indem man Phosphorsäure (aus Knochenasche) mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und das Filtrat zur Krystallisation eindampft. Es bildet monocline, leicht verwitternde Säulen, die sich in etwa 5 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen und alkalisch reagiren. Das Salz findet wegen seiner leichten Darstellbarkeit und Beständigkeit am meisten von den Natriumphosphaten Verwendung. Beim Erhitzen verliert es das Krystallwasser und beim Glühen geht es unter Wasseraustritt in Natriumpyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, über. Dieses löst sich in Wasser, ohne sich in das Orthophosphat zurückzuverwandeln und gibt monocline Krystalle $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$; erst beim Kochen mit Säuren geht die Lösung wieder in diejenige des gewöhnlichen Natriumphosphats zurück. — Zweifachsaures Natriumorthophosphat, $\text{PO}_4\text{NaH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht aus dem gewöhnlichen Natriumphosphat, wenn man zu dessen Lösung soviel Phosphorsäure zufügt, dass Chlorbaryumlösung keinen Niederschlag mehr gibt. Sauer reagirende rhombische Säulen (dimorph), die bei 100° das Krystallwasser verlieren und gegen 200° in saures Natriumpyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2$, übergehen; dieses Pyrophosphat krystallisirt aus Wasser unverändert, mit $6\text{H}_2\text{O}$, aus. Erhitzt man die vorigen Salze noch höher bis gegen 300° , so tritt nochmals Wasser aus und es entsteht Natriummonometaphosphat, PO_3Na , als weisses, in Wasser unlösliches Pulver; beim Glühen geht das Metaphosphat in Natriumhexametaphosphat, $(\text{PO}_3)_6\text{Na}_6$, über, eine zerfliessliche glasartige, in Wasser mit fast neutraler Reaction lösliche Salzmasse; man kennt noch weitere Modificationen des Natriummetaphosphats. Geschmolzenes Natriummetaphosphat löst Metalloxyde auf, und man erhält so Doppelsalze der Orthophosphorsäure, wie z. B. PO_4CuNa , die durch ihre eigenthümliche Färbung oft zum Nachweis der betreffenden Metalle geeignet sind („Phosphorsalzperlen“ der analytischen Chemie). — Den Natriumphosphaten ähnlich zusammengesetzt sind die Natriumarseniate.

Saures Natriumpyroantimoniat, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wurde bei der Antimonsäure besprochen (S. 247 f.). Das Salz hat besonderes Interesse, weil es im Gegensatz zu den übrigen, durchgehends mehr

oder weniger leicht löslichen Natriumsalzen, so schwer löslich ist, dass es sich zum Nachweis des Natriums auf nassem Wege eignet.

Natriumsilicat, kieselbares Natron, $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Beim Eindampfen von 1 Mol. amorphem Kieselsäureanhydrid mit 2 Mol. Natronhydrat und starker Abkühlung der concentrirten Lösung in monoclinalen Krystallen, die man nach dem Umkrystallisiren in grossen Formen erhält. Als Natronwasserglas bezeichnet man glasartige amorphe Polysilicate, die durch Schmelzen von Quarzpulver oder Sand mit Soda und etwas Holzkohle erhalten werden, z. B. $4 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

Fig. 134.



Dieselben lösen sich pulverisirt in kochendem Wasser zu einer zähen Flüssigkeit auf. Das Wasserglas wird zum Imprägniren von Holz und Stoffen, sowie mit Kalk, Magnesia, Zinkoxyd etc. zusammen zur Herstellung von Steinkitten benutzt.

Natriumborate. Dieselben wurden bei der Borsäure (S. 288) im Allgemeinen besprochen. Das wichtigste dieser Salze ist der **Borax**, der sich in verschiedenen Seen Asiens und Amerikas in Auflösung findet oder auch an deren Ufern als Tinkal $\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ (oder $\text{BO}_2\text{Na} + \text{BO}_2\text{H} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) in grossen, durchsichtigen monoclinalen Prismen (Fig. 134) auskrystallisirt ist.

Derselbe wird jetzt fast nur aus toscanischer Borsäure durch Sättigen mit Sodaauslösung gewonnen und krystallisirt unter gewöhnlichen Bedingungen monoclin mit 10, in der Wärme oder aus übersättigter Lösung regulär octaedrisch, mit 5 Mol. H_2O . Bei 15° löst er sich in ca. 16, bei 100° in 0.5 Theilen Wasser. Erhitzt man ihn, dann verliert Borax sein Krystallwasser, schmilzt bei 880° und nimmt wie das Metaphosphat (s. o.) Metalloxyde unter Bildung von Doppelboraten auf, die für viele Metalle charakteristische intensive Färbung besitzen. Daher findet auch Borax in der analytischen Chemie zu Löthrohrversuchen häufige Verwendung; er dient als Flussmittel beim Schmelzen und Löthen der Metalle, indem er die Löthstelle von Metalloxyden frei hält.

Schwefelverbindungen des Natriums.

Natriummonosulfid, Na_2S . Durch Reduction von Natriumsulfat im Wasserstoffstrom oder mit Kohle (vgl. Soda); auch beim Ueberleiten von H_2S über grob zerstoßenes Natronhydrat. Blassrothe amorphe Masse; zerfliesslich und in Wasser leicht löslich, aber nicht in Alkohol und Aether; in reinem Zustande unschmelzbar. Natriumsulfid krystallisirt aus Wasser und Weingeist in verschiedenen Hydratformen, gewöhnlich in quadratischen Oktaedern $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$.

Natriumsulfhydrat, NaSH , entsteht in wässriger Lösung durch vollständiges Sättigen von Natronlauge mit H_2S ; lässt sich am vorteilhaftesten aus Calciumsulfid (Sodarückstände) und Mononatriumsulfat (neben Salpetersäure erhalten) darstellen, und bildet sich aus CaS in der Kälte nach der Endgleichung: $\text{CaS} + \text{NaHSO}_4 = \text{NaSH} + \text{CaSO}_4$.

Beim Kochen zersetzt sich die Lösung ($2\text{NaSH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$). Dient wie Natriumsulfid zu Reductionen.

Man kennt Polysulfide des Natriums mit 2 bis zu 5 Schwefel-
atomen; das Pentasulfid Na_2S_5 bildet sich beim Eintragen von Natrium
in die berechnete Menge geschmolzenen Schwefels.

Die Natriumverbindungen sind durch die gelbe Färbung, die sie der nichtleuch-
tenden Flamme ertheilen, sowie durch die gelbe Doppellinie D des Spectrums mit der
grössten Leichtigkeit noch in den allergeringsten Spuren erkennbar. Bei nicht sehr starker
Vergrösserung des Spectrums nimmt man diese gelben Linien als nur eine scharf begrenzte
und ausserordentlich helle Linie wahr; bei hoher Flammentemperatur und grösseren Sub-
stanzmengen zeigen sich in der Umgebung dieser Linie Spuren eines continuirlichen
Spectrums (vgl. d. Spectraltafel). Gewichtsanalytisch bestimmt man das Natrium in der
Regel in Form von Natriumsulfat.

32. Kupfer.

$\text{Cu} = 63.6.$

Das Kupfer gehört zu den häufiger vorkommenden Schwermetallen
und findet sich in der Natur nicht bloss in Verbindung mit Sauerstoff
und Schwefel, sondern namentlich auch in gediegenem Zustande, wes-
halb es am frühesten unter allen Metallen benutzt wurde. Die Bezeich-
nungen $\chi\alpha\lambda\chi\acute{o}\varsigma$ und *aes* gab man im Alterthum sowohl dem Kupfer, als
auch dessen Legirungen mit Zinn (Bronze) und Zink (Messing). Die
Römer bezogen ihr Kupfer aus Cypern als „*aes cyprium*“ oder einfach
„*cyprium*“, woraus später *cuprum* wurde. Als rothgefärbtes Metall,
das der mannigfaltigsten Bearbeitung unterworfen werden kann, nahm
das Kupfer von jeher eine ganz besondere Stellung ein. Indem es sich
dem Natrium durch seine Stellung im periodischen System eng anschliesst,
zeigt es ein hervorragendes electropositives Verhalten (wie auch Silber
und Gold) in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften; dem-
gegenüber steht das weiter unten zu behandelnde, in chemischer
Hinsicht ausgezeichnet electropositive Kalium (sammt Rubidium und
Caesium).

Das gediegene Kupfer krystallisirt regulär, in Octaedern oder
Würfeln und anderen, häufig stark verwachsenen und verzogenen Formen
vom spec. Gewicht 8.5—8.9 und wird namentlich in Cornwallis, Schweden,
Ural, Sibirien, China, Japan sowie neuerdings in bisweilen enormen
Blöcken am Lake Superior angetroffen. Es enthält gewöhnlich keine
oder doch nur geringe Beimengungen (Silber, Wismuth, Blei). Die wich-
tigsten Kupfererze sind: der Kupferkies, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, in quadratischen
Octaedern und Tetraedern, messinggelb oder auch bunt angelaufen;
Buntkupfererz, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}$; Kupferglanz Cu_2S ; Rothkupfer-
erz Cu_2O ; Malachit, $\text{CuCO}_3 + \text{CuO}_2\text{H}_2$; Kupferlasur, 2CuCO_3
 $+ \text{CuO}_2\text{H}_2$; zur Kupfergewinnung dienen auch kupferhaltige Eisen-
kiese.