



1869.

FREIHEIT IN BINDUNG

EX LIBRIS

LÖSETE DORN ZWANG

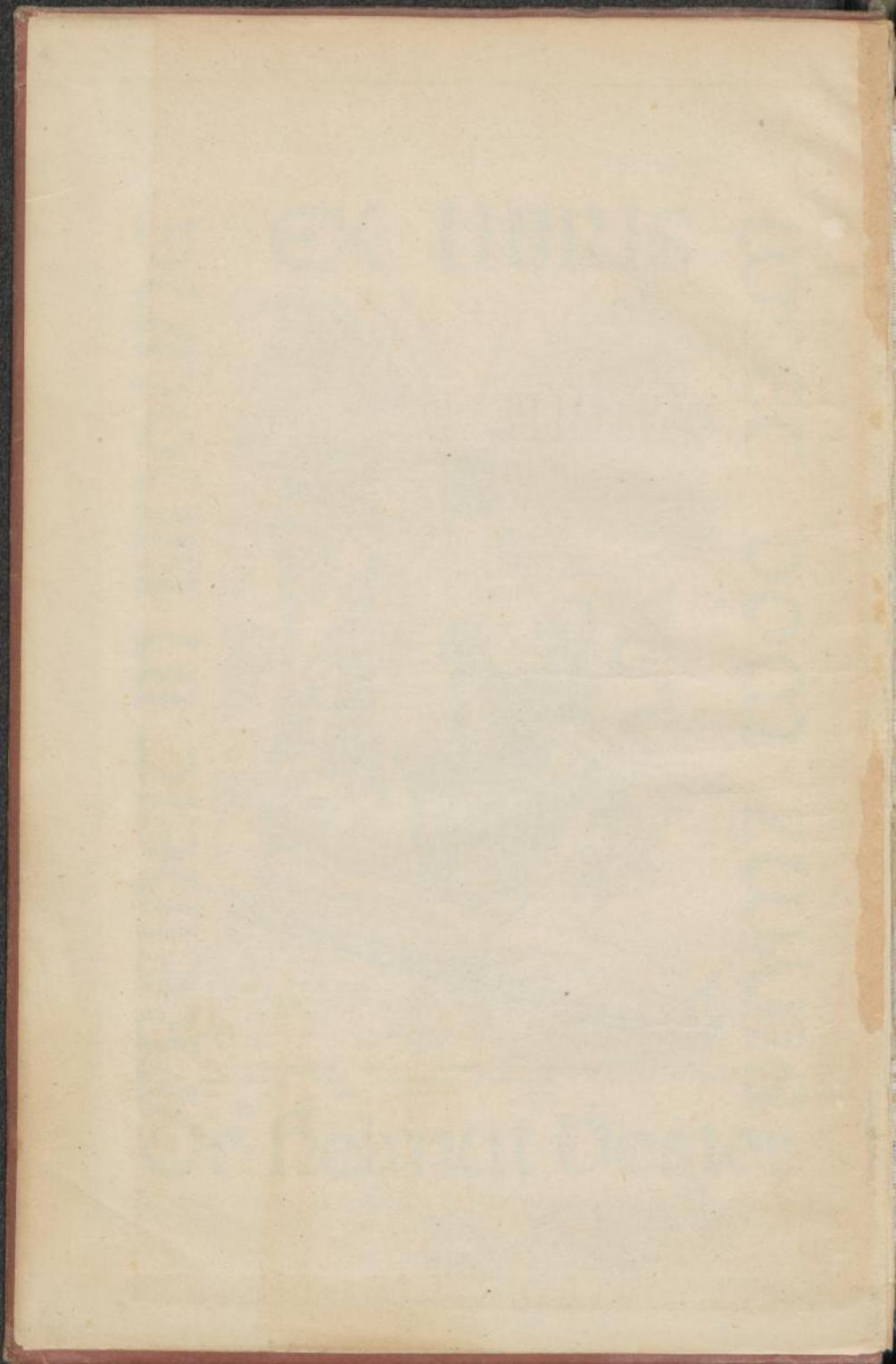


E. KLÄSENER / 1916

Dr. Helmut Bester

DV 4350<sup>4</sup>

... WILL ...



REPETITORIUM  
DER  
ANORGANISCHEN CHEMIE

---

MIT BESONDERER RÜCKSICHT  
AUF DIE STUDIRENDEN DER MEDICIN  
UND PHARMACIE

BEARBEITET  
VON  
ADOLF PINNER.

MIT 28 HOLZSTICHEN.

---

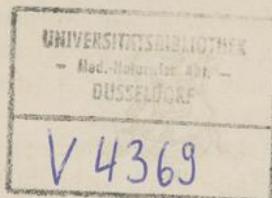
VIERTE AUFLAGE.



---

BERLIN,  
VERLAG VON ROBERT OPPENHEIM.  
1881.

Uebersetzungsrecht vorbehalten.



Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.

## Vorrede zur ersten Auflage.

Das vorliegende kurze Repetitorium der anorganischen Chemie hat denselben Zweck, wie das bereits vor mehr als Jahresfrist erschienene Repetitorium der organischen Chemie, nämlich Studirenden der Chemie, und namentlich Pharmaceuten und Medicinern, als Leitfaden neben einem chemischen Colleg zu dienen.

Die augenblicklich fast allgemein geltenden Anschauungen über die Zusammensetzung der Verbindungen sind darin wiedergegeben und die Entstehung der Stoffe aus einander mit Hülfe der Substitutionstheorie erklärt worden. Die typische Schreibweise ist nicht benutzt, jedoch in einem kurzen Abschnitt (S. 82 bis 84) besprochen worden.

Die Elemente sind, so weit es möglich war, in Gruppen eingetheilt, aber jedes Element für sich in seinen wichtigsten Verbindungen abgehandelt und bei jeder Gruppe das Gemeinsame der sie bildenden Elemente unter einander hervorgehoben worden. Ausserdem ist in einem Anhang für jede grosse Körperklasse (Chloride, Oxyde, Sulfide) eine kurze Charakteristik, die Methoden ihrer Darstellung, ihre hervorstechendsten chemischen Eigenschaften etc., gegeben worden.

Auf die Bedürfnisse der Pharmaceuten und Mediciner ist in diesem Theile noch mehr Rücksicht genommen worden, als im organischen.

Berlin im October 1873.

Pinner.

## Vorrede zur zweiten Auflage.

---

Bei der Bearbeitung der vorliegenden zweiten Auflage des Repetitoriums der Chemie sind im Allgemeinen dieselben Gesichtspunkte festgehalten worden, wie bei der ersten Auflage, nur hie und da sind manche Stellen gekürzt, so namentlich bei der Beschreibung der selteneren Metalle, während andererseits die allgemeinen Ausführungen, welche die einzelnen Thatsachen durch Zusammenfassen unter einen Gesichtspunkt dem Verständniss und dem Gedächtniss zugänglicher machen sollen, erweitert worden sind.

Auf die Bedürfnisse der Mediciner und Pharmaceuten ist in so fern besondere Rücksicht genommen worden, als die in der Medicin verwendeten Stoffe mehr hervorgehoben, ihre chemischen Eigenschaften und die Methoden ihrer Darstellung ausführlicher besprochen worden sind.

Eine eingehende Kritik der ersten Auflage in den wissenschaftlichen Monatsblättern ist leider zu spät in meine Hände gelangt, so dass ich sie nicht mehr für die vorliegende Auflage verwenden konnte.

Möge der Beifall, den die erste Auflage gefunden, auch über diese zweite hinaus sich erstrecken.

Berlin im Juni 1875.

Pinner.

## Vorrede zur dritten und vierten Auflage.

---

Die vorliegende Auflage des Repetitoriums der anorganischen Chemie hat nur an wenigen Stellen durchgreifende Aenderungen erfahren. Lediglich aus pädagogischen Rücksichten ist das Princip von dem Wechsel der Valenz noch strenger wie früher durchgeführt und dadurch dem Silber z. B. ein anderer und besserer Platz (neben Quecksilber) angewiesen worden, so dass die Aehnlichkeiten zwischen Kupferchlorür und Calomel einerseits und Chlorsilber andererseits deutlich hervorgehoben werden konnten. Dagegen ist durch vielfache Zusätze der Inhalt des Buches zwar vermehrt, durch engeren Satz jedoch der frühere Rahmen beibehalten und so die Uebersichtlichkeit und Handlichkeit nicht geschädigt worden.

Das kleine Kapitel über Krystallographie S. 42—45 hat mein verehrter Freund, Hr. Prof. Paul Groth in Strassburg, zu schreiben die Güte gehabt, und ich freue mich, ihm öffentlich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu können.

Berlin im December 1880.

Pinner.



## Index.

	Seite		Seite
Einleitung.		Brom . . . . .	65
Definition der Chemie . . . . .	1	Bromwasser . . . . .	65
Synthese . . . . .	3	Bromhydrat . . . . .	65
Analyse . . . . .	3	Bromwasserstoffsäure . . . . .	65
Elemente . . . . .	3	Chlorbrom . . . . .	67
Zersetzung des Wassers . . . . .	4	Jod . . . . .	67
Bildung des Wassers . . . . .	6	Jodwasserstoffsäure . . . . .	69
Zersetzung der Salzsäure . . . . .	8	Einfach Chlorjod . . . . .	70
Bildung der Salzsäure . . . . .	9	Dreifach Chlorjod . . . . .	70
Zersetzung des Ammoniaks . . . . .	9	Fluor . . . . .	70
Bezeichnung der Elemente . . . . .	13	Fluorwasserstoffsäure . . . . .	71
Verbindungsgewichte . . . . .	15	Sauerstoff . . . . .	73
Molecül und Atom . . . . .	17	Ozon . . . . .	77
Moleculargewicht . . . . .	19	Wasser . . . . .	78
Valenz, Affinität . . . . .	21	Typentheorie . . . . .	85
Aequivalenz . . . . .	27	Wasserstoffsperoxyd . . . . .	87
Specifiche Wärme . . . . .	33	Unterchlorige Säure . . . . .	89
Multiple Proportionen . . . . .	36	Chlorige Säure . . . . .	90
Chemische Verwandtschaft . . . . .	36	Chlorsäure . . . . .	90
Chemische Umsetzungen . . . . .	38	Unterchlorsäure . . . . .	90
Aggregatzustände . . . . .	40	Bromsäure . . . . .	91
Krystallsysteme . . . . .	42	Jodsäure . . . . .	91
Nomenclatur . . . . .	46	Ueberchlorsäure . . . . .	91
Classification der Elemente . . . . .	52	Schwefel . . . . .	92
<b>Metalloide</b> . . . . .	55	Amorpher Schwefel . . . . .	93
<b>Wasserstoff</b> . . . . .	55	Schwefelmilch . . . . .	94
Darstellung . . . . .	55	Schwefelwasserstoff . . . . .	95
Eigenschaften . . . . .	57	Wasserstoffsperoxyd . . . . .	96
<b>Chlor</b> . . . . .	59	Schwefelchlorür . . . . .	97
Darstellung . . . . .	59	Schwefelchlorid . . . . .	97
Eigenschaften . . . . .	60	Schwefeltetrachlorid . . . . .	97
Chlorhydrat . . . . .	61	Schwefligsäureanhydrid . . . . .	99
Chlorwasserstoffsäure . . . . .	63	Sulfurylchlorid . . . . .	100
		Chlorthionyl . . . . .	100

I.

II

	Seite		Seite
Schwefelsäure . . . . .	100	Phosphorsäure . . . . .	134
Rauchende Schwefelsäure	103	Pyrophosphorsäure . . . . .	135
Schwefelsäureanhydrid . . . . .	104	Metaphosphorsäure . . . . .	135
Sulfuryloxychlorid . . . . .	104	Phosphorsäureanhydrid . . . . .	136
Pyroschwefelsäurechlorid	104	Phosphorsulfid . . . . .	136
Unterschweifige Säure . . . . .	105	Arsen . . . . .	137
Dithionsäure . . . . .	105	Arsenwasserstoff . . . . .	138
Trithionsäure . . . . .	105	Arsenchlorid . . . . .	139
Tetrathionsäure . . . . .	105	Arsenbromid . . . . .	139
Selen . . . . .	106	Arsenjodid . . . . .	139
Selenwasserstoff . . . . .	107	Arsenigsäureanhydrid . . . . .	139
Selenchlorür . . . . .	107	Arsensäure . . . . .	140
Selentetrachlorid . . . . .	107	Arsensulfid . . . . .	141
Selenbromür . . . . .	107	Antimon . . . . .	143
Selenige Säure . . . . .	107	Antimonwasserstoff . . . . .	144
Selenigsäureanhydrid . . . . .	107	Antimontrichlorid . . . . .	145
Selensäure . . . . .	107	Antimonpentachlorid . . . . .	145
Tellur . . . . .	108	Antimonbromid . . . . .	146
Tellurwasserstoff . . . . .	108	Antimonjodid . . . . .	146
Tellurchlorid . . . . .	108	Antimonoxyd . . . . .	146
Tellurige Säure . . . . .	108	Antimonsäure . . . . .	147
Tellursäure . . . . .	108	Antimonsulfid . . . . .	148
<i>III.</i> Stickstoff . . . . .	110	Vanadin . . . . .	149
Atmosphäre . . . . .	111	Vanadinchloride . . . . .	149
Ammoniak . . . . .	114	Vanadimoxyde . . . . .	150
Chlorstickstoff . . . . .	117	Vanadinsäureanhydrid . . . . .	150
Jodstickstoff . . . . .	117	Niob . . . . .	151
Hydroxylamin . . . . .	117	Niobchlorid . . . . .	151
Stickoxydul . . . . .	119	Niobsäureanhydrid . . . . .	151
Stickoxyd . . . . .	120	Tantal . . . . .	151
Stickstoffdioxyd . . . . .	120	Tantalchlorid . . . . .	151
Salpetrige Säure . . . . .	121	Tantalsäureanhydrid . . . . .	151
Salpetersäure . . . . .	122	Wismuth . . . . .	151
Rauchende Salpetersäure	123	Wismuthchlorid . . . . .	152
Königswasser . . . . .	124	Wismuthbromid . . . . .	152
Salpetersäureanhydrid . . . . .	124	Wismuthjodid . . . . .	152
Phosphor . . . . .	125	Wismuthhydrat . . . . .	153
Phosphorwasserstoff . . . . .	127	Wismuthoxyd . . . . .	153
Phosphoniumjodid . . . . .	129	Wismuthnitrat . . . . .	153
Phosphortrichlorid . . . . .	129	Wismuthsäure . . . . .	153
Phosphorpentachlorid . . . . .	129	Wismuthsulfid . . . . .	153
Phosphoroxychlorid . . . . .	130	Bor . . . . .	155
Phosphorbromid . . . . .	130	Borchlorid . . . . .	155
Phosphorjodid . . . . .	130	Borfluorid . . . . .	156
Unterphosphorige Säure	133	Borfluorwasserstoffsäure	156
Phosphorige Säure . . . . .	133	Borsäure . . . . .	156
Phosphorigsäureanhydrid	134	Borsäureanhydrid . . . . .	157
		Borstickstoff . . . . .	157

IV.

I.

	Seite		Seite
<b>IV</b> , Kohlenstoff . . . . .	158	Kaliumbromid . . . . .	197
Diamant . . . . .	158	Kaliumjodid . . . . .	197
Graphit . . . . .	159	Kaliumfluorid . . . . .	198
Holzkohle . . . . .	159	Kieselfluorkalium . . . . .	198
Thierkohle . . . . .	160	Kaliumcyanid . . . . .	199
Zuckerkohle . . . . .	160	Kaliumhydrat . . . . .	199
Anthracit . . . . .	160	Kaliumchlorat . . . . .	200
Kohlensäureanhydrid . . . . .	161	Kaliumhyperchlorat . . . . .	201
Kohlenoxyd . . . . .	164	Kaliumhypochlorit . . . . .	201
Flamme . . . . .	166	Schwefelsaures Kalium . . . . .	202
Schwefelkohlenstoff . . . . .	169	Schwefligsaures Kalium . . . . .	203
Kohlenoxysulfid . . . . .	169	Salpeter . . . . .	203
Blausäure . . . . .	170	Salpetrigsaures Kalium . . . . .	204
Cyansäure . . . . .	170	Phosphorsaures Kalium . . . . .	205
Sulfocyansäure . . . . .	170	Arsensaures Kalium . . . . .	205
Silicium . . . . .	170	Metantimonsaures Kalium . . . . .	205
Siliciumwasserstoff . . . . .	171	Borsaures Kalium . . . . .	205
Siliciumchlorid . . . . .	171	Kohlensaures Kalium . . . . .	205
Siliciumfluorid . . . . .	172	Kieselsaures Kalium . . . . .	206
Kieselfluorwasserstoff- säure . . . . .	172	Kaliumsulfid . . . . .	207
Kieselsäure . . . . .	172	Kaliumsulfhydrat . . . . .	207
Kieselsäureanhydrid . . . . .	174	Kaliumpolysulfide . . . . .	207
Schwefelsilicium . . . . .	176	<b>Natrium</b> . . . . .	208
<b>Zinn</b> . . . . .	176	Natriumchlorid . . . . .	209
Zinnchlorür . . . . .	178	Natriumbromid . . . . .	211
Zinnchlorid . . . . .	178	Natriumjodid . . . . .	211
Zinnoxidul . . . . .	179	Natriumfluorid . . . . .	211
Zinnsäure . . . . .	179	Natriumhydrat . . . . .	211
Zinnsäureanhydrid . . . . .	180	Chlorsaures Natrium . . . . .	211
Zinnsulfür . . . . .	180	Unterchlorigs. Natrium . . . . .	211
Zinnsulfid . . . . .	180	Jodsaures Natrium . . . . .	211
<b>Titan</b> . . . . .	182	Ueberjodsaures Natrium . . . . .	211
Titanchlorid . . . . .	182	Schwefelsaures Natrium . . . . .	212
Titansäure . . . . .	182	Schwefligsaures Natrium . . . . .	213
Stickstofftitan . . . . .	182	Unterschweifigs. Natrium . . . . .	213
<b>Zirkonium</b> . . . . .	182	Salpetersaures Natrium . . . . .	214
Zirkonchlorid . . . . .	182	Phosphorsaures Natrium . . . . .	214
Zirkonsäure . . . . .	183	Pyrophosphors. Natrium . . . . .	216
<b>Thorium</b> . . . . .	183	Metaphosphors. Natrium . . . . .	216
Thorchlorid . . . . .	183	Arsensaures Natrium . . . . .	216
Thorsäure . . . . .	183	Antimonsaures Natrium . . . . .	217
<b>Metalle</b> . . . . .	185	Borsaures Natrium . . . . .	217
<b>I</b> , Kalium . . . . .	195	Kohlensaures Natrium . . . . .	218
Kaliumchlorid . . . . .	197	Kieselsaures Natrium . . . . .	220
		Zinnsaures Natrium . . . . .	220
		Natriumsulfid . . . . .	221
		<b>Lithium</b> . . . . .	221
		Chlorlithium . . . . .	221

	Seite		Seite
Phosphorsaures Lithium . . . . .	222	Zinkoxyd . . . . .	250
Kohlensaures Lithium . . . . .	222	Zinksulfat . . . . .	250
Cäsium . . . . .	222	Zinkcarbonat . . . . .	250
Rubidium . . . . .	222	Zinksulfid . . . . .	250
Spectralanalyse . . . . .	222	Cadmium . . . . .	251
Ammoniumverbindun-		Cadmiumoxyd . . . . .	252
gen . . . . .	225	Cadmiumsulfat . . . . .	252
Ammoniumchlorid . . . . .	225	Cadmiumsulfid . . . . .	252
Ammoniumsulfat . . . . .	226	Beryllium . . . . .	253
Ammoniumnitrat . . . . .	227	Berylliumchlorid . . . . .	253
Ammoniumnitrit . . . . .	227	Berylliumoxyd . . . . .	254
Ammoniumcarbonat . . . . .	227	Berylliumsulfat . . . . .	254
Ammoniumphosphat . . . . .	228	Blei . . . . .	254
Ammoniumsulfhydrat . . . . .	228	Bleichlorid . . . . .	255
<i>II</i> Calcium . . . . .	231	Bleijodid . . . . .	256
Calciumchlorid . . . . .	231	Bleioxyd . . . . .	256
Calciumfluorid . . . . .	232	Mennige . . . . .	256
Calciumoxyd . . . . .	232	Bleisuperoxyd . . . . .	256
Calciumhydrat . . . . .	233	Bleisulfat . . . . .	257
Chlorkalk . . . . .	234	Bleinitrat . . . . .	257
Calciumsulfat . . . . .	235	Bleicarbonat . . . . .	257
Calciumnitrat . . . . .	236	Bleisulfid . . . . .	258
Calciumphosphat . . . . .	236	Kupfer . . . . .	260
Calciumcarbonat . . . . .	237	Kupferchlorür . . . . .	261
Calciumsilicat . . . . .	238	Kupferchlorid . . . . .	262
Calciumsulfid . . . . .	239	Kupferjodür . . . . .	262
Calciumsulfhydrat . . . . .	239	Kupferoxydul . . . . .	262
Kalkschwefelleber . . . . .	239	Kupferoxyd . . . . .	262
Strontium . . . . .	240	Kupfersulfat . . . . .	263
Strontiumchlorid . . . . .	240	Kupfernitrat . . . . .	264
Strontiumsulfat . . . . .	240	Kupfercarbonat . . . . .	264
Strontiumnitrat . . . . .	240	Arsenigsures Kupfer . . . . .	265
Strontiumcarbonat . . . . .	240	Kupfersulfid . . . . .	265
Barium . . . . .	241	Legirungen des Kupfers . . . . .	266
Bariumchlorid . . . . .	241	Quecksilber . . . . .	267
Bariumoxyd . . . . .	241	Quecksilberchlorür . . . . .	269
Bariumsuperoxyd . . . . .	241	Quecksilberchlorid . . . . .	270
Bariumsulfat . . . . .	241	Quecksilberjodür . . . . .	271
Bariumnitrat . . . . .	242	Quecksilberjodid . . . . .	271
Bariumcarbonat . . . . .	242	Quecksilberoxydul . . . . .	271
Magnesium . . . . .	243	Quecksilberoxyd . . . . .	272
Magnesiumchlorid . . . . .	244	Mercuronitrat . . . . .	272
Magnesiumoxyd . . . . .	245	Mercurinitrat . . . . .	273
Magnesiumcarbonat . . . . .	245	Mercurisulfat . . . . .	273
Magnesiumsulfat . . . . .	245	Quecksilbersulfür . . . . .	273
Magnesiumphosphat . . . . .	247	Quecksilbersulfid . . . . .	273
Zink . . . . .	248	Silber . . . . .	276
Zinkchlorid . . . . .	249	Silberchlorid . . . . .	278

	Seite		Seite
Silberbromid . . . . .	279	Manganchlorür . . . . .	317
Silberjodid . . . . .	279	Manganoxydul . . . . .	318
Silberfluorid . . . . .	280	Manganoxyd . . . . .	318
Silbercyanid . . . . .	280	Manganoxyduloxyd . . . . .	319
Silberoxyd . . . . .	280	Mangansuperoxyd . . . . .	319
Silbersuperoxyd . . . . .	280	Mangansulfat . . . . .	319
Silbersulfat . . . . .	280	Mangancarbonat . . . . .	320
Silbernitrat . . . . .	280	Kaliummanganat . . . . .	320
Salpétrigsaures Silber . . . . .	281	Uebermangansaur. Kalium . . . . .	321
Phosphorsaures Silber . . . . .	281	Mangansulfid . . . . .	321
Arsensaures Silber . . . . .	281	Kobalt . . . . .	322
Schwefelsilber . . . . .	281	Kobaltchlorür . . . . .	323
Eisen . . . . .	283	Kobaltcyanür . . . . .	323
Eisenchlorür . . . . .	290	Kobaltoxydul . . . . .	323
Eisenchlorid . . . . .	290	Kobaltoxyd . . . . .	324
Eisenjodür . . . . .	290	Kobaltsulfat . . . . .	324
Ferrocyankalium . . . . .	291	Kobaltsilicat . . . . .	324
Ferriocyankalium . . . . .	293	Kobaltsulfid . . . . .	325
Eisenoxydul . . . . .	293	Nickel . . . . .	326
Eisenoxyd . . . . .	293	Nickelchlorür . . . . .	327
Eisenoxyduloxyd . . . . .	294	Nickelcyanür . . . . .	327
Eisensulfat . . . . .	294	Nickeloxydul . . . . .	327
Eisencarbonat . . . . .	296	Nickeloxyd . . . . .	327
Ferrophosphat . . . . .	297	Nickelsulfat . . . . .	327
Ferripyrophosphat . . . . .	297	Nickelsulfid . . . . .	327
Eisensulfid . . . . .	297	Neusilber . . . . .	327
Eisenbisulfid . . . . .	298	Gallium . . . . .	329
Aluminium . . . . .	300	Indium . . . . .	329
Aluminiumchlorid . . . . .	301	Thallium . . . . .	329
Aluminiumfluorid . . . . .	301	Thalliumchlorür . . . . .	330
Aluminiumoxyd . . . . .	302	Thalliumoxydul . . . . .	330
Aluminiumsulfat . . . . .	303	Thalliumoxyd . . . . .	330
Alaune . . . . .	303	Thalliumsulfat . . . . .	330
Aluminiumsilicate . . . . .	305	Gold . . . . .	330
Ultramarin . . . . .	306	Goldchlorür . . . . .	331
Kaliumaluminat . . . . .	307	Goldchlorid . . . . .	331
Chrom . . . . .	308	Goldoxydul . . . . .	332
Chromchlorid . . . . .	309	Goldoxyd . . . . .	332
Chromoxyd . . . . .	310	Goldoxydul . . . . .	332
Chromsulfat . . . . .	311	Goldoxyd . . . . .	332
Chromalaun . . . . .	311	Knallgold . . . . .	333
Chromsäureanhydrid . . . . .	311	Cer . . . . .	334
Kaliumchromat . . . . .	312	Lanthan . . . . .	334
Ammoniumbichromat . . . . .	313	Didym . . . . .	334
Bariumchromat . . . . .	313	Yttrium . . . . .	334
Bleichromat . . . . .	313	Erbium . . . . .	334
Chlorchromsäure . . . . .	314	Platin . . . . .	334
Mangan . . . . .	316	Platinchlorür . . . . .	336
		Platinchlorid . . . . .	336

III.

IV.

	Seite		Seite
Platincyanür . . . . .	336	Wolfram . . . . .	345
Platinhydrat . . . . .	337	Wolframsäure . . . . .	346
Platinsulfid . . . . .	337	Uran . . . . .	346
Palladium . . . . .	338	Uranchlorür . . . . .	347
Palladiumchlorür . . . . .	339	Uranoxydul . . . . .	347
Palladiumchlorid . . . . .	339	Uranoxyd . . . . .	347
Palladiumjodür . . . . .	339	Uranoxydoxydul . . . . .	347
Palladiumoxydul . . . . .	339	Salpetersaures Uranyl . . . . .	348
Palladiumoxyd . . . . .	339	Uranylsulfid . . . . .	348
Iridium . . . . .	340	Anhang . . . . .	349
Iridiumchlorid . . . . .	340	Darstellung der Elemente . . . . .	351
Rhodium . . . . .	341	Anordnung der Elemente . . . . .	352
Osmium . . . . .	341	Periodisches System . . . . .	354
Osmiumchlorür . . . . .	342	Spectrum der Elemente . . . . .	356
Ueberosmiumsäureanhydrid . . . . .	342	Darstellung der Verbindungen . . . . .	358
Ruthenium . . . . .	342	Chloride . . . . .	358
Ruthenchlorür . . . . .	342	Bromide, Jodide, Fluoride . . . . .	364
Ruthensaures Kalium . . . . .	343	Oxyde . . . . .	365
Ueberruthensäureanhydrid . . . . .	343	Hydrate . . . . .	369
<b>V</b> Molybdän . . . . .	344	Säuren . . . . .	369
Molybdänsäure . . . . .	344	Sauerstoffsalze . . . . .	372
Molybdänsulfid . . . . .	345	Sulfide . . . . .	384
		Phosphide . . . . .	392

## Einleitung.

---

Die Chemie gehört zu jener grossen Klasse von Wissenschaften, welche der Erforschung der uns umgebenden Naturkörper und ihrer Veränderungen sich widmen und unter dem Namen Naturwissenschaften zusammengefasst werden. Der eine Theil der Gesamtklasse erstrebt die innere und äussere Form der Naturkörper, ihre gemeinsamen Eigenschaften und ihre Unterschiede, zu erkennen, beschreibende Naturwissenschaften (Zoologie, Botanik, Mineralogie, Geologie, Anatomie etc.), der andere die Erforschung der Ursachen und Gesetzmässigkeiten bei allen Veränderungen, welche der jeweilige Zustand der Naturkörper erleidet, der sogenannten Naturerscheinungen. Zur letzteren Gruppe, den speculativen oder exacten Naturwissenschaften, gehören Physik und Chemie, beide so nahe mit einander verwandt und so oft ineinander greifend, dass ihre Hauptunterschiede am besten durch einige wenige Beispiele uns klar vor Augen treten werden.

Ein Stück metallischen Eisens wird durch Reiben mit einem Magneten selbst magnetisch. Diese neue Eigenschaft, welche das Eisen erlangt, lässt die Natur des Eisens unberührt, auch im magnetischen Zustande bleibt es metallisches Eisen mit allen seinen Eigenschaften, und ist von anderem Eisen nicht zu unterscheiden. Lässt man dagegen dasselbe Stück Eisen an feuchter Luft längere Zeit liegen, so überzieht es sich mit einer rothbraunen Schicht und verwandelt sich allmählig in eine rothbraune, pulverige Masse, es verrostet. Der Eisenrost ist kein metallisches Eisen mehr, er hat keine Eigenschaft mit metallischem Eisen gemeinsam, kann damit kaum noch verglichen werden. Das metallische Eisen hat aufgehört zu existiren, und an seiner Statt ist ein neuer Körper entstanden.

Mit der Erklärung der ersteren Thatsache, des Magnetischwerdens des Eisens, beschäftigt sich die Physik, mit der Erklärung der zweiten, des Rostens des Eisens, die Chemie.

Ferner wird eine Stange Schwefel durch Reiben mit Seide elektrisch, der Schwefel verändert seine sonstigen Eigenschaften durchaus nicht. Aber wenn er gepulvert, mit gepulvertem Kupfer gemengt, und dies Gemenge erhitzt wird, so entsteht unter Feuererscheinung ein Körper, welcher weder die Eigenschaften des Schwefels, noch des Kupfers besitzt, unter dem Mikroskop selbst bei stärkster Vergrößerung als homogene Masse erscheint, kurz ein Körper, der in jeder Beziehung als neu aufzufassen ist. In diesem Falle haben wir es wieder mit einer chemischen Veränderung des Schwefels (und des Kupfers) zu thun, während die Erzeugung der Electricität im Schwefel eine physikalische Erscheinung ist. \*)

Wenn wir endlich drittens Wasser in der Winterkälte stehen lassen, so gefriert es, es wird fest, wird in Eis verwandelt. Das Eis ist jedoch Wasser mit allen sonstigen Eigenschaften desselben, nur dass es in festem Zustande sich befindet. Das Wasser hat durch die Winterkälte eine physikalische Veränderung erlitten. Ebenso erleidet es nur eine physikalische Veränderung, wenn es durch Erwärmen in Dampf übergeführt wird, der Wasserdampf ist ebenfalls nur Wasser. Durch Erwärmen wird das Eis, durch Abkühlen der Dampf wieder in Wasser zurückverwandelt. Aber wenn man in Wasser die beiden Pole einer galvanischen Batterie eintaucht, so steigen aus demselben Gasblasen auf, welche aufgefangan ganz andere Eigenschaften zeigen, als Wasserdampf, auch durch Abkühlung nicht in Wasser zurückverwandelt werden. Man hat nun gefunden, und wir werden bald erfahren, auf welche Art und Weise, dass dieses aus dem Wasser entstandene Gas eine Mischung von zwei Gasen ist. Es ist

---

\*) Vor dem Erhitzen konnte man leicht in dem Gemenge, welches ein scheinbar gleichmässig graugrünes Pulver darstellte, mittelst der Lupe die einzelnen Schwefelkörnchen von den Kupferkörnchen unterscheiden, ebenso auch durch Schütteln mit Wasser die schnell sich senkenden schweren Kupferkörnchen von den im Wasser schwebenden leichteren Schwefelkörnchen trennen, es war nur ein mechanisches Gemenge, nach dem Erhitzen dagegen ist es eine chemische Verbindung.

das Wasser unter dem Einfluss des galvanischen Stromes in zwei Gase verwandelt worden, die keine Eigenschaft mit dem Wasser gemein haben. Wir haben es in diesem Falle mit einer chemischen Veränderung des Wassers zu thun.

Aus diesen drei Beispielen können wir den Schluss ziehen, dass, während die Physik sich mit denjenigen Veränderungen der Eigenschaften der Körper beschäftigt, welche den Stoff, die Materie der Körper unberührt lassen, die Chemie gerade die Veränderungen zu erklären sucht, welche der Stoff der Körper selbst erleidet.

Aber die beiden letzten unserer drei Beispiele zeigen uns auch zugleich zwei verschiedene Aufgaben der Chemie. Durch das Zusammenschmelzen des Schwefels mit dem Kupfer ist eine Vereinigung der beiden Körper, eine Verbindung derselben bewirkt worden, Schwefel und Kupfer sind die Bestandtheile, aus welchen wir den neuen Körper hergestellt haben. Dagegen ist durch die Einwirkung des galvanischen Stromes auf Wasser dasselbe in zwei Gase zerlegt worden, die beiden Gase sind die Bestandtheile des Wassers. In dem einen Falle haben wir demnach aus den Bestandtheilen die Verbindung, im anderen Falle aus der Verbindung die Bestandtheile dargestellt. Die Chemie lehrt also sowohl aus den verschiedenen Körpern Verbindungen herstellen (Synthese), als auch die Verbindungen in ihre Bestandtheile zerlegen (Analyse).

Bei der Zerlegung der Verbindungen in ihre Bestandtheile wird bald eine Grenze erreicht, über welche hinauszugehen es uns mit unseren jetzigen Mitteln unmöglich ist. Wir bezeichnen alsdann diejenigen Stoffe, die wir nicht weiter zerlegen können, als einfache, im Gegensatze zu den zerlegbaren, welche wir zusammengesetzte nennen. Die einfachen, unzusammengesetzten Stoffe heissen Elemente. Wir begreifen also unter Elementen solche Stoffe, welche wir mit den uns jetzt zu Gebote stehenden Mitteln nicht mehr in unter sich verschiedene Bestandtheile zerlegen können, ohne damit auszuschliessen, dass es später vielleicht gelingen wird, einen grossen Theil derselben als zusammengesetzte Körper nachzuweisen. Die Zahl der Elemente ist eine ziemlich hohe, beiläufig 71, trotzdem ist es gewiss, dass wir noch nicht alle kennen, und dass noch viele werden entdeckt werden.

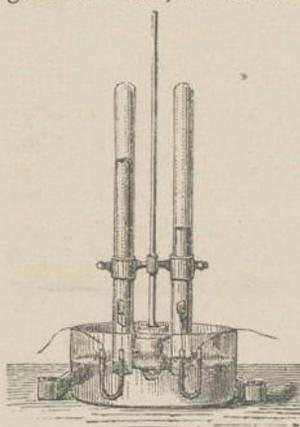


Fig. 1.

Das Wasser ist, wie wir in unserem dritten Beispiele gesehen haben, ein zusammengesetzter Körper, und mit Hilfe des galvanischen Stromes gelingt es leicht, es zu zersetzen. Aber ebenso leicht ist es, die Bestandtheile des Wassers getrennt von einander aufzufangen und zu untersuchen. Wir bedienen uns dazu des in beistehender Figur abgebildeten einfachen Apparates (Fig. 1). Zwei gleich lange und gleich weite Glasröhren, an einem Ende geschlossen, am anderen offen, werden mit Wasser gefüllt und in einer Schale mit Wasser so umgestülpt, dass die offenen Enden unter dem Niveau des Wassers sich befinden. Alsdann bringt man in jede derselben ein Polende einer galvanischen Batterie. Die Polenden sind kleine Platinplatten, welche sich an in engen Glasröhren eingeschlossenen Platindrähten befinden, die aus dem Wasser hervorragen und mit Kupferdrähten, welche zur galvanischen Batterie führen, verbunden sind. Dadurch wird jede Berührung der Drähte unter sich vermieden. Sobald die galvanische Kette geschlossen ist, beginnt die Gasentwicklung, und man bemerkt bald, dass der Wasserstand in den beiden Röhren sinkt. Man bemerkt aber auch, dass in der einen Röhre der Wasserstand viel niedriger ist als in der anderen. Unterbricht man den Strom, sobald die eine Röhre fast mit Gas angefüllt ist, hebt die Röhre, indem man das offene Ende mit dem Daumen verschliesst, aus dem Wasser, so findet man, dass in der Röhre sich ein farbloses und geruchloses Gas befindet, dass die Röhre also scheinbar mit Luft gefüllt ist. Allein wenn man die Röhre umkehrt, den Daumen von der Oeffnung entfernt und sogleich eine brennende Kerze über die Oeffnung bringt, so entzündet sich das Gas und brennt mit bläulicher, kaum leuchtender Flamme. Es war also keine atmosphärische Luft in der Röhre enthalten. Dieses Gas hat man, weil es aus dem Wasser gewonnen worden ist,

Wasserstoffgas genannt. Man hat ferner gefunden, dass dieses Gas ausserdem noch viel leichter als Luft ist, ja leichter als irgend ein anderer Körper. Alle Versuche, das Wasserstoffgas seinerseits zu zerlegen, sind gescheitert, wir bezeichnen daher das Wasserstoffgas als Element.

Hebt man darauf die zweite Röhre, welche zur Hälfte etwa noch mit Wasser gefüllt ist, aus der Wasserschale heraus und untersucht die Eigenschaften des darin enthaltenen Gases, so findet man, dass es wie das Wasserstoffgas farblos und geruchlos ist, dass es dagegen sich an einer brennenden Kerze nicht entzündet, sondern eine ausgelöschte und noch glimmende Kerze, welche hineingehalten wird, wieder entzündet und mit grossem Glanze fortbrennen lässt. Es ist ausserdem viel schwerer als Wasserstoffgas, sogar etwas schwerer als Luft. Man hat es Sauerstoffgas genannt. Auch das Sauerstoffgas kann nicht weiter zerlegt werden, es ist ein Element.

Bei der Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom entsteht, wie erwähnt, viel mehr Wasserstoff als Sauerstoff. Um zu entscheiden, ob irgend ein Verhältniss zwischen den Mengen beider Gase besteht, wiederholen wir unser Experiment mit einem Apparate, welcher uns gestattet, die Mengenverhältnisse beider Gase sofort zu erkennen. Dieser Apparat (Fig. 2) besteht aus einer dreischenkligigen Röhre, von welcher der eine Schenkel etwas länger ist und in einer weiten Kugel endet. Die beiden kürzeren Schenkel sind gleich weit, am oberen Ende durch Glashähne verschliessbar, genau in Zehntel von Cubikcentimetern getheilt, und am unteren Ende mit eingeschmolzenen Platin-

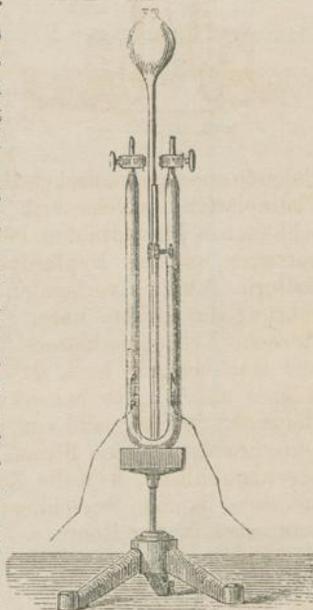


Fig. 2.

drähten versehen, an welchen sich kleine Platinplatten befinden, die als Polenden oder Elektroden dienen. Der Apparat wird bei geöffneten Hähnen mit Wasser so weit gefüllt, dass die beiden kürzeren Schenkel bis zu den Hähnen voll sind, und, nachdem die Hähne geschlossen worden, mit einer kräftigen galvanischen Batterie verbunden. Man beobachtet sogleich, dass stets genau doppelt soviel Wasserstoff entwickelt wird als Sauerstoff, sobald in dem einen Rohre der Wasserstoff 10 CCm. beträgt, befinden sich im anderen Rohre 5 CCm. Sauerstoff u. s. f. Wir finden also ein sehr einfaches Verhältniss zwischen den Mengen der beiden Gase, es werden aus dem Wasser je zwei Volume Wasserstoff auf je ein Volum Sauerstoff erzeugt.

Es liegt uns nun die Frage nahe, sind Wasserstoff und Sauerstoff die einzigen Bestandtheile des Wassers, oder ist das

Wasser ausser diesen beiden Gasen aus noch anderen Elementen zusammengesetzt, die vielleicht nicht gasförmig, sondern flüssig, und uns deshalb bei der Zersetzung des Wassers entgangen sind? Die Antwort würden wir erhalten, wenn es uns gelänge, Wasser zu erzeugen, und in der That können wir das Wasser künstlich aus seinen Bestandtheilen darstellen, und zwar lediglich aus Wasserstoff und Sauerstoff.

Der Apparat, dessen man sich dazu bedient (Fig. 3), ist eine sog. U-Röhre, an welcher der eine Schenkel unten eine verschliessbare Abflussröhre besitzt, der andere in eine mit Hahn versehene Verjüngung ausläuft. An demselben Schenkel sind unter dem Hahne zwei einander gegenüber-

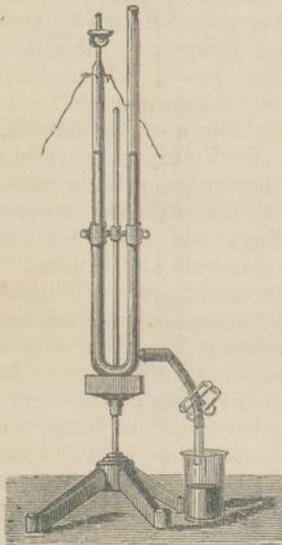


Fig. 3.

gestellte Platindrähte eingeschmolzen, die im Innern der Röhre sich nicht berühren dürfen.

Diese Röhre wird mit Quecksilber bis an den Hahn

gefüllt, alsdann durch denselben Hahn ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff hineingeleitet, das Quecksilber in beiden Schenkeln durch Abfließenlassen in gleiches Niveau gebracht, und durch Verbinden der beiden Platindrähte mit einem Inductionsapparat der elektrische Funke hindurchschlagen gelassen. In demselben Augenblick entsteht auch starke Bewegung des Quecksilbers, nach kurzer Zeit jedoch steigt es, namentlich wenn man durch Nachfüllen stets für ein gleiches Niveau in den Schenkeln Sorge trägt, bis zur Kuppe, nur geringen Raum für die entstandenen kleinen Wassertröpfchen lassend. Folglich besteht das Wasser nur aus Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar aus je zwei Volumen Wasserstoff auf ein Volumen Sauerstoff.

Wie gross ist aber die Menge des Wassers, verglichen mit der Menge der es zusammensetzenden Theile? Freilich können wir das Volumen der Gase nicht vergleichen mit dem Volumen des flüssigen Wassers, aber wohl mit dem Volumen des gasförmigen Wassers. In hoher Temperatur, über  $100^{\circ}$  des Celsius'schen Thermometers bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, oder selbst unter  $100^{\circ}$  bei geringerem Druck, ist ja das Wasser gasförmig. Wenn wir also bei derselben Temperatur und demselben Druck die Volumina der beiden Gase und das Volumen des daraus entstandenen Wassergases mit einander vergleichen, finden wir die Relation zwischen beiden. Dazu haben wir nur nöthig, den einen Schenkel unserer Röhre, in welchem das Gasgemenge sich befindet, in CCm. einzuthelen, ihm vor dem Durchschlagen des Funkens auf irgend eine über  $100^{\circ}$  liegende Temperatur zu erwärmen, das Volumen des Gasgemisches abzulesen, nachdem man so viel Quecksilber abgelassen, bis dasselbe im offenen Schenkel genau dieselbe Höhe erreicht hat, wie in dem geschlossenen, und ebenso nach der Wasserbildung bei derselben Temperatur und gleichem Quecksilberniveau in beiden Schenkeln abermals das Volumen des gebildeten Wasserdampfes zu beobachten. Angenommen das Gasgemisch hätte 75 CCm. betragen, von denen natürlich 50 CCm. auf Wasserstoff und 25 CCm. auf Sauerstoff kommen, so werden wir am Ende des Versuchs finden, dass der aus ihnen erzeugte Wasserdampf nur den Raum von 50 CCm. ausfüllt. Es hat also bei der chemischen Vereinigung der beiden Gase eine Raumverminderung, eine

Contraction von 75 auf 50, oder von je drei Volumen auf zwei stattgefunden. Ferner erkennen wir aus unserem Versuch, dass bei der chemischen Vereinigung von  
einem Volum Sauerstoffgas mit  
zwei Volumen Wasserstoffgas  
zwei Volume Wassergas entstehen.

Findet dieses Verhältniss zwischen den einzelnen Stoffen und ihrer chemischen Verbindung allenthalben statt? Dazu bedürfen wir neuer Beispiele.

Wir wählen dazu zwei Flüssigkeiten, die in den Gewerben vielfach Anwendung finden und daher als einigermaassen bekannt vorausgesetzt werden dürfen, die Salzsäure und das Ammoniak. Jede der Flüssigkeiten kann leicht an ihrem

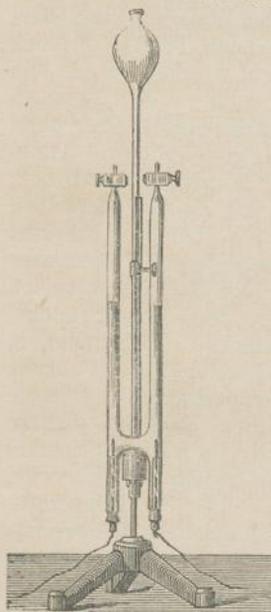


Fig. 4.

Wir unterwerfen zuerst die Salzsäure der Einwirkung des galvanischen Stromes, in einem Apparate, der dem in Fig. 2 abgebildeten ähnlich ist (Fig. 4). Die beiden kürzeren

eigenthümlichen Geruch erkannt werden, ausserdem zeigen sie ein auffallendes Verhalten gegen den blauen Pflanzenfarbstoff der Roccella tinctoria, den Lakmus. Wird ein mit Lakmus überstrichenes und auf diese Weise blau gefärbtes Papier in die Salzsäure getaucht, so wird es augenblicklich ziegelroth. Das rothe Papier wird jedoch, wenn man es in die Ammoniakflüssigkeit taucht, sofort wieder blau, wie es ursprünglich gewesen. Diese Eigenschaften charakterisiren beide Flüssigkeiten zur Genüge. Nun ist freilich weder die reine Salzsäure noch das reine Ammoniak eine Flüssigkeit, sondern beide sind Gase, welche jedoch in Wasser so ausserordentlich leicht löslich sind, dass selbst für unsere Zwecke diese Auflösung der beiden Gase in Wasser, welche die flüssige Salzsäure und das flüssige Ammoniak des Handels vorstellen, dienen kann.

Schenkel sind unten offen und werden durch Korke verschlossen, durch welche Stifte aus Gaskohle, die als Elektroden dienen, hindurchgehen. Der Apparat wird mit Salzsäure gefüllt. Sobald der Strom geschlossen wird, entwickeln sich Blasen, welche in die Höhe steigen. Das Flüssigkeitsniveau sinkt in beiden Röhren. Aber anders wie bei der Zersetzung des Wassers ist der Stand der Flüssigkeit, also die Menge des entwickelten Gases, in beiden Röhren stets gleich, es muss daher die Salzsäure aus wenigstens zwei Bestandtheilen bestehen, die zu gleichen Volumen darin enthalten sind. Ferner beobachten wir, dass während der eine Schenkel ein farbloses Gas zeigt, der andere durch das Gas grünlich gefärbt ist. Oeffnen wir den Hahn des das farblose Gas enthaltenden Schenkels, so zeigt sich das ausströmende Gas auch geruchlos, eine brennende Kerze entzündet es, es brennt mit bläulicher, kaum leuchtender Flamme, wir erkennen daher in ihm sofort Wasserstoff. Das Gas im anderen Schenkel zeigt sich beim Oeffnen des Hahns von erstickendem Geruch, ganz verschieden von dem der Salzsäure, eine hineingehaltene brennende Kerze entzündet es nicht nur nicht, sondern erlischt selbst. Dieses Gas, welches wir noch nicht kennen, hat man wegen seiner grünen Farbe Chlor genannt.

Wasserstoff und Chlor sind auch die einzigen Bestandtheile der Salzsäure, denn wir können aus ihnen Salzsäure wieder herstellen. Ja, wenn man Wasserstoff und Chlor mit einander in dem Verhältniss mischt, in welchem sie in der Salzsäure enthalten sind, d. h. zu gleichen Volumen, so genügt schon ein einziger Sonnenstrahl, um ihre Vereinigung unter heftigster Explosion zu bewirken. Macht man diesen Versuch mit einem gemessenen Volumen der beiden Gase, so findet man, dass das Volumen der gebildeten Salzsäure gleich ist dem Volumen der beiden Bestandtheile zusammen. Es findet keine Volumveränderung statt.

Es vereinigen sich also

ein Volum Chlorgas mit  
einem Volum Wasserstoffgas zu  
zwei Volumen Salzsäuregas.

Unterwerfen wir endlich das Ammoniak, oder vielmehr seine Auflösung in Wasser, der Einwirkung des galvanischen Stromes, in demselben Apparate, der uns zur Zersetzung der

Salzsäure gedient hat, so beobachten wir, dass in dem einen Rohre die Flüssigkeit weit schneller hinuntersinkt als im anderen, und zwar, dass auf je drei Ccm. Gas in der ersteren Röhre nur ein Ccm. in der zweiten entsteht. Schon das Aeussere der beiden Röhren zeigt, dass beide Gase farblos sind. Bei näherer Untersuchung finden wir nun, dass das in dreifacher Menge entwickelte Gas geruchlos ist, an einer brennenden Kerze sich entzündet und fortbrennt, dass es also ebenfalls Wasserstoff ist. Das Gas der anderen Röhre zeigt bei näherer Untersuchung, dass es ebenfalls geruchlos ist, dass es aber durch eine brennende Kerze nicht entzündet wird, ja die hineingehaltene Kerze erlöschen macht. Dieses Gas, welchem jede positive Eigenschaft abgeht, hat man Stickstoffgas genannt. Im Ammoniak sind also als Bestandtheile wenigstens Wasserstoff und Stickstoff enthalten, und zwar auf je drei Volume Wasserstoff ein Volumen Stickstoff. Dass diese beiden Gase die einzigen Bestandtheile des Ammoniaks sind, und wie viele Volume Ammoniakgas aus einem Volumen Stickstoff und drei Volumen Wasserstoff entstehen, würden wir in einfachster Weise erfahren, wenn wir im Stande wären, aus Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak zu erzeugen. Allein diese beiden Gase vereinigen sich nicht mit einander; weder durch den elektrischen Funken noch auf irgend einem anderen Wege entsteht aus ihnen Ammoniak, stets bleiben sie als Wasserstoff und Stickstoff unverbunden neben einander.

Aber wir gelangen zu diesem Ziele auf einem anderen Wege. Ist der elektrische Funke nicht im Stande, den Stickstoff mit dem Wasserstoff zu Ammoniak zu vereinen, so vermag er im Gegentheile durch die hohe Temperatur, welche er hervorbringt, das Ammoniak in seine Bestandtheile zu zerlegen. Das reine Ammoniak ist, wie oben erwähnt, ein Gas, und man kann es aus dem flüssigen Ammoniak durch Erwärmen leicht darstellen. Wenn wir daher in die zur Synthese des Wassers benutzte zweischenklige Röhre (Fig. 5) etwa 20 Ccm. Ammoniakgas treten und dann längere Zeit den elektrischen Funken durchschlagen lassen, so finden wir, dass das Volumen sich vergrössert, und wenn wir Sorge tragen, das Niveau des Quecksilbers in beiden Schenkeln gleichbleiben zu lassen, so nimmt das Gas schliesslich den

Raum von 40 CCm. ein. Untersucht man nun das Gas, so findet man, dass es kein Ammoniak mehr ist, welches sich ja durch seinen Geruch so leicht erkenntlich macht, sondern ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff. Es besteht daher das Ammoniak lediglich aus Wasserstoff und Stickstoff. Wir wissen jedoch bereits, dass bei der Zersetzung des Ammoniaks auf je ein Volumen Stickstoff drei Volume Wasserstoff entstehen, in den 40 CCm., welche wir erhalten haben, sind demnach 10 CCm. Stickstoff und 30 CCm. Wasserstoff enthalten. Diese 40 CCm. des Gasgemenges sind entstanden aus 20 CCm. Ammoniakgas; wir sind daher berechtigt anzunehmen, dass aus 40 CCm. des Gemenges 20 CCm. Ammoniak entstehen würden, oder dass

ein Volum Stickstoffgas und drei Volume Wasserstoffgas zwei Volume Ammoniakgas erzeugen.

Bei allen unseren bisherigen Betrachtungen haben wir einen sehr wichtigen Punkt ausser Acht gelassen, nämlich das Gewicht der Elemente. Da es kein absolutes Gewicht giebt, so ist man übereingekommen, das Gewicht aller Gase auf das des leichtesten von ihnen zu beziehen, auf den Wasserstoff. Ein Liter Wasserstoff wiegt 0.0896 Gr., ein Liter

Sauerstoff wiegt 1.43 Gr., beide bei 0° und 760 Mm. Barometerstand gewogen. Es wiegt also der Sauerstoff 16 mal so viel als Wasserstoff. So wiegt Chlor 35.5, Stickstoff 14 mal so viel als Wasserstoff, oder: das spezifische oder Volumgewicht des Sauerstoffs ist 16, das des Chlors 35.5, des Stickstoffs 14.

Es vereinigen sich aber ein Volum, z. B. 1 Liter Wasserstoff mit einem Volum, d. h. 1 Liter Chlor zu Salzsäure, folglich 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 35.5 Gewichtstheilen Chlor.

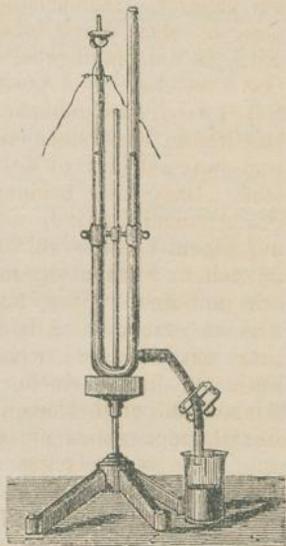


Fig. 5.

Das Gewicht der entstandenen Salzsäure ist alsdann 36.5. Allein diese Menge Salzsäure erfüllt den Raum von zwei Volumen, ein Volum wiegt daher  $\frac{36.5}{2}$  oder 18.25, oder das specifische Gewicht des Salzsäuregases beträgt 18.25.

Ferner vereinigen sich zwei Volume Wasserstoff, d. h. 2 Gewichtstheile, mit einem Volum Sauerstoff, d. h. 16 Gewichtstheilen, zu Wasser. Die Menge des entstandenen Wassers beträgt 18 Gewichtstheile, welche im Gaszustande 2 Volume erfüllen, ein Volum wiegt daher  $\frac{18}{2} = 9$ , oder das specifische Gewicht des Wassergases ist = 9.

Endlich geben 3 Volume, d. h. 3 Gewichtstheile Wasserstoff und 1 Volumen, d. h. 14 Gewichtstheile Stickstoff 17 Gewichtstheile Ammoniakgas, welches 2 Volume ausfüllt. 1 Volum wiegt daher  $\frac{17}{2} = 8.5$ . Das specifische Gewicht des Ammoniakgases ist daher = 8.5.

Um eine grössere Uebersichtlichkeit zu gewinnen und um Zeit und Raum zu sparen, schreibt man die Elemente nicht mit ihren vollen Namen, sondern nur mit dem Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens. Wo zwei oder mehr Elemente jedoch mit demselben Buchstaben beginnen, fügt man noch einen Buchstaben, meist den zweiten hinzu. Wir wollen nun für die uns bekannten elementaren Gase diese Bezeichnungsweise einführen, doch nur mit der Einschränkung, dass der das Element bezeichnende Buchstabe stets ein Volumen des Gases ausdrücken soll. Wie gross oder wie klein die Einheit des Volumens gewählt wird, ist gleichgültig, die Zeichen der verschiedenen Elemente sollen uns nur stets gleiche Volumina derselben im Gaszustande bedeuten. Es sei daher

1 Vol. Wasserstoff (Hydrogenium)	= H,
1 Vol. Sauerstoff (Oxygenium)	= O,
1 Vol. Stickstoff (Nitrogenium)	= N,
1 Vol. Chlor	= Cl.

Folglich ist das Gewicht von H = 1  
 das Gewicht von Cl = 35.5  
 das Gewicht von O = 16  
 das Gewicht von N = 14

Die Verbindung von einem Volum H mit einem Volum Cl bezeichnen wir einfach dadurch, dass wir die die beiden Elemente bedeutenden Buchstaben neben einander ohne jegliches Verbindungszeichen schreiben: also HCl. Damit drücken wir aus: 1 Vol. (1 Gewichtstheil) Wasserstoff hat sich mit 1 Vol. (35.5 Gewichtstheilen) Chlor zu Salzsäure verbunden. Wenn mehrere Volume eines Elementes in eine Verbindung treten, so bezeichnet man die Anzahl derselben durch die betreffende Ziffer hinter dem Buchstaben, z. B.  $H_2O$ . Das heisst also: 2 Vol. (2 Gewichtstheile) Wasserstoff haben sich mit 1 Vol. (16 Gewichtstheilen) Sauerstoff zu Wasser vereinigt. Ebenso leuchtet ein, dass Ammoniak  $H_3N$  geschrieben werden muss.

Es ist bereits oben erwähnt worden, dass die Zahl der jetzt bekannten Elemente 71 beträgt, sie heissen (so weit sie bis jetzt bestimmte Namen erhalten haben) alphabetisch geordnet und mit ihren chemischen Zeichen versehen:

Aluminium	Al	Kobalt (Cobaltum)	Co
Antimon (Stibium)	Sb	Kohlenstoff (Carbo)	C
Arsen	As	Kupfer (Cuprum)	Cu
Barium	Ba	Lanthan	La
Beryllium	Be	Lithium	Li
Blei (Plumbum)	Pb	Magnesium	Mg
Bor	B	Mangan	Mn
Brom	Br	Molybdän	Mo
Cadmium	Cd	Natrium	Na
Caesium	Cs	Nickel	Ni
Calcium	Ca	Niob	Nb
Cerium	Ce	Osmium	Os
Chlor	Cl	Palladium	Pd
Chrom	Cr	Phosphor	P
Didym	Di	Platin	Pt
Eisen (Ferrum)	Fe	Quecksilber (Hydrar-	
Erbium	Er	gyrum)	Hg
Fluor	Fl	Rhodium	Rh
Gallium	Ga	Rubidium	Rb
Gold (Aurum)	Au	Ruthenium	Ru
Indium	In	Sauerstoff (Oxygenium)	O
Jod	I	Scandium	Sc
Iridium	Ir	Schwefel (Sulfur)	S
Kalium	K	Selen	Se

Silber (Argentum)	Ag	Uran	U
Silicium	Si	Vanadin	V
Stickstoff (Nitrogenium)	N	Wasserstoff (Hydrogenium)	H
Strontium	Sr	Wismuth (Bismuthum)	Bi
Tantal	Ta	Wolfram	W
Tellur	Te	Ytterbium	Yb
Terbium	Tb	Yttrium	Y
Thallium	Tl	Zink	Zn
Thorium	Th	Zinn (Stannum)	Sn
Thulium	Tu	Zirkonium	Zr
Titan	Ti		

Die hier aufgeführten 68 Elemente, von denen möglicherweise manche später sich als Verbindungen erweisen werden, besitzen nicht alle gleiche Wichtigkeit. Während einige ausserordentlich verbreitet (meist als Bestandtheile von Verbindungen) auf der Erde vorkommen, sind andere äusserst spärlich gefunden, einige sogar erst in neuester Zeit durch die vervollkommneten Untersuchungsmethoden entdeckt worden. Sie sind, um ihre Wichtigkeit einigermaassen zu kennzeichnen, durch den Druck in vier Klassen getheilt worden. Die am meisten hervorgehobenen kommen allenthalben vor und spielen eine bedeutende Rolle beim Aufbaue unserer Erde, die weniger stark hervortretenden kommen nicht so verbreitet vor, sind aber für unsere Gewerbe von ausserordentlicher Wichtigkeit, während die am meisten zurücktretenden wegen ihrer Seltenheit nur wenig oder keine Anwendung bis jetzt gefunden haben.

Kehren wir nach dieser Abschweifung zu unseren drei Beispielen zurück. Wir haben gefunden, dass

1 Vol. H und 1 Vol. Cl — 2 Vol. Salzsäuregas

2 Vol. H und 1 Vol. O — 2 Vol. Wassergas

3 Vol. H und 1 Vol. N — 2 Vol. Ammoniakgas

geben. Wir sehen daher schon aus diesen wenigen Thatsachen, dass, wie verschieden auch die Summe der Volume der elementaren Bestandtheile sein mag, das Volumen der Verbindung im Gaszustand stets = 2 ist. Die chemischen Zeichen HCl, H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>N lehren uns also nicht nur, aus welchen Elementen und aus wie viel Volumen eines jeden Elementes die betreffende Verbindung besteht, sondern auch, dass sie als Verbindung den Raum von 2 Volumen erfüllt,

wenn wir unter dem Zeichen H ein Volumen Wasserstoff verstehen.

Ferner zeigen uns unsere Symbole an, dass in der Salzsäure HCl, auf ein Gewichtstheil Wasserstoff 35.5 Gewichtstheile Chlor enthalten sind; im Wasser  $H_2O$ , auf zwei Gewichtstheile Wasserstoff 16 Gewichtstheile Sauerstoff; endlich im Ammoniak  $H_3N$ , auf drei Gewichtstheile Wasserstoff 14 Gewichtstheile Stickstoff.

Nach alledem ist es einleuchtend, welche Wichtigkeit die chemische Zeichenschrift besitzt, und welche Uebersicht sie gewährt. Wenn wir Salzsäure, Wasser, Ammoniak beziehungsweise mit HCl,  $H_2O$ ,  $H_3N$  bezeichnen, so zeigen diese drei Formeln, wie man sie nennt, an:

- / 1) aus welchen Elementen jede dieser Verbindungen zusammengesetzt ist,
- / 2) wie viele Volume eines jeden Elements an der Bildung der Verbindung theilgenommen haben,
- / 3) wie gross das Gewicht der Verbindung ist, wenn  $H = 1$  angenommen wird, nämlich gleich der Summe der Gewichtsmengen aller ihrer Bestandtheile,
- / 4) das Volumegewicht oder specifische Gewicht der Verbindung (auf Wasserstoff bezogen) im Gas- oder Dampfzustande, welches ja halb so gross ist als das Gewicht der Verbindung.

Die Volumegewichte der von uns betrachteten elementaren Gase sind, wie wir gesehen haben, zugleich die Gewichtsmengen, mit denen sie in Verbindungen eintreten, man nennt daher diese Gewichtsmengen die Verbindungsgewichte der Elemente. So ist also:

das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs	=	1
das Verbindungsgewicht des Chlors	=	35.5
das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs	=	16
das Verbindungsgewicht des Stickstoffs	=	14.

Ausserdem zeigen aber unsere Beispiele, dass nur 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor, oder 1 Gewichtstheil H mit 35.5 Gewichtstheilen Cl sich zu Salzsäure vereinigen. Wenn wir dagegen  $1\frac{1}{2}$  Vol. H und 1 Vol. Cl mischen und das Sonnenlicht auf das Gemenge einwirken lassen, so erhalten wir zwar Salzsäure, neben dieser jedoch bleibt  $\frac{1}{2}$  Vol. H zurück. Ebenso bleibt, wenn wir 1 Gr. H und 36 Gr. Cl mischen

und sich mit einander verbinden lassen,  $\frac{1}{2}$  Gr. Cl unverbunden zurück. Dasselbe geschieht, wenn wir durch eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff, welche nicht genau auf 2 Vol. oder 2 Gew. H 1 Vol. oder 16 Gew. O enthält, den elektrischen Funken schlagen lassen. Es bildet sich wohl Wasser, der Ueberschuss des betreffenden Gases findet sich aber alsdann stets auch nachher als Wasserstoff, beziehentlich Sauerstoff vor.

Die wenigen Beispiele, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben, gestatten uns bereits, die beiden wichtigsten Grundgesetze, welche das Gesamtgebiet der Chemie beherrschen und durch zahllose Thatsachen bestätigt sind, abzuleiten. Denn es liefern, wie wir oben (S. 12) gesehen haben:

	1 Gewichtstheil Wasserstoff und
	35.5 Gewichtstheile Chlor
	<hr/>
	36.5 Gewichtstheile Salzsäure,
ebenso	
	2 Gewichtstheile Wasserstoff und
	16 Gewichtstheile Sauerstoff
	<hr/>
	18 Gewichtstheile Wasser,
endlich	
	3 Gewichtstheile Wasserstoff und
	14 Gewichtstheile Stickstoff
	<hr/>
	17 Gewichtstheile Ammoniak.

In gleicher Weise entstehen

aus 36.5 Gewichtstheilen Salzsäure

1 Gew. Wasserstoff und 35.5 Gew. Chlor,

aus 18 Gewichtstheilen Wasser

2 Gew. Wasserstoff und 16 Gew. Sauerstoff,

aus 17 Gewichtstheilen Ammoniak

3 Gew. Wasserstoff und 14 Gew. Stickstoff;

folglich ist sowohl stets die Gewichtsmenge einer erhaltenen Verbindung gleich der Summe der Gewichtsmengen der einzelnen angewandten Bestandtheile, als auch die aus einer Verbindung erhaltenen Bestandtheile in der Summe ihrer Gewichte gleich dem Gewicht der angewandten Verbindung. Das heisst aber nichts anderes als: von irgend einer bestimmten Menge eines Stoffes geht bei allen Veränderungen, welche der Stoff durch Bildung von Verbindungen oder Abscheidung

aus denselben erleiden mag, nichts verloren. Es ist dies das Princip von der Erhaltung des Stoffes. I

Die scheinbaren Ausnahmen dieses Prinzips, welche wir täglich wahrzunehmen glauben, wie z. B. das Wachsen der Pflanzen, das allmälige Verschwinden einer brennenden Kerze, sind in Wahrheit nur eine Bestätigung unseres Grundsatzes. Das Wachsen der Pflanzen beruht darauf, dass sie Nahrung aus dem Boden und aus der Luft aufnehmen und in ihrem Organismus verarbeiten; das Verschwinden der brennenden Kerze darauf, dass die Stoffe, welche die Kerze zusammensetzen, sich mit dem Sauerstoff, der sich in der Luft befindet, vereinigen und alsdann gasförmige Verbindungen geben, welche wir nicht sehen, wohl aber durch andere Mittel wahrnehmen können. Ja, wenn man die gasförmigen Stoffe, welche bei der Verbrennung einer Kerze entstehen, auffängt und wägt, so findet man, dass ihr Gewicht das der Kerze weit übertrifft, weil der Sauerstoff, welcher in diesen Verbindungen enthalten ist, jetzt mitgewogen wird.

Ferner wissen wir aus unseren Beispielen, dass nur 1 Gewichtstheil (nicht  $1\frac{1}{2}$ .  $1\frac{3}{4}$  etc.) Wasserstoff mit nur 35.5 Gew. (nicht 36, 37 etc.) Chlor sich zu Salzsäure vereinigen, ebenso ganz bestimmte und unabänderliche Verhältnisse zwischen den Gewichtsmengen des Wasserstoffs und Sauerstoffs im Wasser, des Wasserstoffs und Stickstoffs im Ammoniak bestehen, dass also nicht beliebige, sondern stets dieselben Quantitäten verschiedener Stoffe sich zu einer bestimmten Verbindung vereinigen. Dieses Grundgesetz heisst das Gesetz der constanten Proportionen. II

Allein die uns bekannten Thatsachen gestatten auch, die Grundanschauungen, welche die Chemiker über das Wesen der Materie besitzen, zu entwickeln. Man nimmt nämlich an, dass die Körper nicht ins Unendliche theilbar seien, sondern dass, wenn irgend ein Stoff, z. B. 1 Cubikmillimeter Wasserdampf, fort und fort in kleinere Theile zerlegt würde, schliesslich eine Grenze erreicht werden müsste, über welche hinaus eine weitere Zertheilung unmöglich wäre, wenn die einzelnen Theilchen noch Wasserdampf bleiben sollen. Diese letzten kleinsten Theilchen hat man Molecüle (von *molecula*, dem Diminutiv von *moles* Masse) genannt. Die Molecüle, so nimmt man ferner an, liegen nicht dicht neben einander, sondern sind durch Zwischenräume getrennt, welche bei den Gasen so viel grösser sind, als die Molecüle selbst, dass die Grösse der Molecüle als verschwindend klein gegen den sie

trennenden Raum betrachtet werden können. Freilich gelingt es uns weder mit unseren stärksten Mikroskopen die Molecüle und die sie trennenden Zwischenräume zu sehen, noch sind wir im Stande mit unseren mechanischen Mitteln irgend einen Stoff bis zum einzelnen Molecül zertheilen zu können. Wenn wir z. B. Eis bis zum feinsten Staub zerstoßen, so wird doch jedes Staubkörnchen unter dem Mikroskop als grobes Korn erscheinen, das weiterer Theilung fähig ist. Und wenn wir dieses Staubkörnchen erwärmen, wird es zuerst schmelzen, flüssig werden, d. h. die Eigenschaft erlangen, dass seine Theilchen leicht sich verschieben. Und wenn wir gar es noch weiter erwärmen, wird es in Dampf übergehen und als Wasserdampf einen mehr als 1500fachen Raum einnehmen, wie das Eisstäubchen. Beim Uebergange des Eises in Dampf müssen daher seine Molecüle sich von einander entfernt haben, die Zwischenräume derselben 1500 mal grösser geworden sein. Wir ersehen aus unserem Beispiel also nicht nur die Unzulänglichkeit unserer mechanischen Hilfsmittel zur Erkennung der kleinsten Theile des Stoffes, sondern auch, dass in Gasen die Zwischenräume zwischen den Molecülen ausserordentlich gross sein müssen im Vergleich zu den Molecülen selbst.

Wenn nun auch ein Molecül einen unmessbar kleinen Raum erfüllt und daher ein unmessbar kleines Gewicht besitzt, so müssen doch die Gewichte der Molecüle verschiedener Stoffe in irgend einem Verhältnisse zu einander stehen. Das Gewichtsverhältniss der Molecüle zu einander, ihr relatives Gewicht, kann aber leicht aus folgender Thatsache abgeleitet werden. Wir wissen aus der Physik, dass alle Gase ihr Volumen ändern, sobald ihre Temperatur oder der Druck, unter welchem sie sich befinden, geändert wird. Diese Volumveränderung bei Temperatur- oder Druckveränderung ist aber bei allen Gasen gleich, d. h. alle Gase dehnen sich um gleich viel aus und ziehen sich um gleich viel zusammen, sobald sie um gleich viele Grade erwärmt oder abgekühlt werden, oder sobald der auf ihnen lastende Druck um gleich viel ab oder zunimmt. So wissen wir, dass jedes Gas durch Erwärmen um  $1^{\circ}$  Celsius sich um  $\frac{1}{273}$  seines Volumens ausdehnt, wenn der Druck derselbe bleibt, und dass jedes Gas ebenso beim Abkühlen um  $1^{\circ}$  sich um  $\frac{1}{273}$  seines Volumens

zusammenzieht. Wenn wir daher 273 CCm. eines Gases, welches gerade die Temperatur  $0^{\circ}$  besitzt, auf  $1^{\circ}$  erwärmen, so dehnt es sich um 1 CCm. aus, und wir erhalten 274 CCm. von  $1^{\circ}$ . Und wenn wir es auf  $20^{\circ}$  erwärmen, so erhalten wir 293 CCm., und wenn wir es bis  $100^{\circ}$  erwärmen, so erfüllt es 373 CCm., immer vorausgesetzt, dass der Druck derselbe bleibt. Dieselbe Quantität Gas nimmt aber bei  $-1^{\circ}$  nur den Raum von 272 CCm., und bei  $-10^{\circ}$  den Raum von 263 CCm. ein. Wir haben kein bestimmtes Gas genannt, weil ja alle Gase sich so verhalten.

Ferner, wenn wir ein Gas, welches unter irgend einem bestimmten Druck sich befindet, so weit belasten, dass es unter dem doppelten Druck steht, so wird es gerade auf sein halbes Volum zusammengespreßt, und wenn wir den auf ihm lastenden Druck bis zur Hälfte vermindern, so dehnt es sich zu seinem doppelten Volum aus, nimmt es den zweifachen Raum ein. Da solche erhebliche Volumenveränderung bei den Gasen nur auf der Vergrößerung oder Verkleinerung der Zwischenräume zwischen den Molecülen beruhen kann, so finden diese beiden, für alle Gase geltenden Gesetze ihre einfachste Erklärung in dem Satze, dass bei Gasen die Zwischenräume zwischen den Molecülen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich gross sind, oder mit anderen Worten, da die molekularen Zwischenräume unendlich viel grösser sind als die Molecüle selbst, dass alle Gase in gleich grossem Raume gleich viel Molecüle besitzen. Angenommen ein Liter Wasserstoff enthalte 1000 Molecüle, so müsste auch ein Liter Chlor 1000 Molecüle enthalten, ebenso ein Liter Sauerstoff und Stickstoff und Salzsäuregas und Wassergas und Ammoniakgas etc., wenn alle sich genau unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur befinden. Ein Liter Chlor wiegt nun 35.5 mal so viel als ein Liter Wasserstoff, folglich wiegt  $\frac{1}{1000}$  Liter Chlor, d. h. nach unserer Annahme ein Molecül, 35.5 mal so viel als  $\frac{1}{1000}$  Liter Wasserstoff, d. h. als ein Molecül Wasserstoff. Wir sehen demnach, dass die Gewichte der Molecüle, die Moleculargewichte, sich verhalten, wie die Gewichte gleicher Volume der gasförmigen Stoffe bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

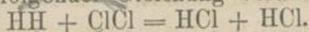
Nehmen wir ferner an, wir hätten ein Liter Wasserstoff

und ein Liter Chlor sich zu Salzsäure vereinigen lassen, so würden wir 2 Liter Salzsäuregas erhalten. Ein Liter Wasserstoff enthalte, wie gesagt, 1000 Molecüle, ebenso ein Liter Chlor, so müssen daraus 2000 Molecüle (als zwei Liter erfüllend) Salzsäuregas entstanden sein. Jedes Molecül Salzsäure besteht aber aus Wasserstoff und Chlor, folglich müssen in den 2000 Mol. HCl 2000 Bestandtheilchen H und 2000 Bestandtheilchen Cl enthalten sein. Oder, da wir für die 2000 Mol. HCl 1000 Mol. H und 1000 Mol. Cl verwendet haben, so muss jedes Mol. H und jedes Mol. Cl wiederum zwei noch kleinere Bestandtheilchen besitzen, die in gleicher Weise mit einander verbunden sind, wie H und Cl in der Salzsäure. Ebenso liefern 2 Liter H, also 2000 Molecüle, und ein Liter O, also 1000 Mol., 2 Liter Wassergas, daher 2000 Mol.; in diesen 2000 Mol. müssen 2000 Bestandtheilchen O enthalten sein, jedes der 1000 Mol. O muss daher aus zwei noch kleineren Bestandtheilchen zusammengesetzt sein. Diese die Molecüle zusammensetzenden Bestandtheilchen, welche in freiem Zustande nicht existiren, nennt man Atome. Es bestehen also die Molecüle aus Atomen, und zwar besteht ein Molecül Salzsäure (HCl) aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Chlor, ein Molecül Wasser ( $H_2O$ ) aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff, endlich ein Molecül Ammoniak ( $H_3N$ ) aus drei Atomen Wasserstoff und einem Atom Stickstoff. Und ganz in derselben Weise besteht ein Molecül Wasserstoff aus zwei Atomen Wasserstoff (HH), ein Molecül Chlor aus zwei Atomen Chlor (ClCl), ein Molecül Sauerstoff aus zwei Atomen Sauerstoff (OO) und ein Molecül Stickstoff aus zwei Atomen Stickstoff (NN). Die einfachen Körper sind also solche, bei denen die Molecüle aus unter einander gleichen Atomen, die zusammengesetzten solche, bei denen die Molecüle aus unter einander verschiedenen Atomen bestehen. Daraus folgt:

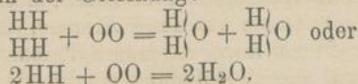
- X 1) Die kleinsten in freiem Zustande befindlichen Theilchen aller Stoffe, gleichgültig ob diese zusammengesetzt sind oder nicht, sind Molecüle.
- X 2) Die Molecüle selbst sind aus noch kleineren, in freiem Zustande nicht existirenden, elementaren Bestandtheilchen zusammengesetzt, aus Atomen, in welche sie nicht aufgelöst werden können, ohne dass diese sich

- in anderer Ordnung unter einander verbinden und damit mit neuen Eigenschaften begabte neue Körper bilden.
- 3) Ein Molecül erfüllt zwei Volumina, wenn wir annehmen, dass ein Atom H ein Volumen erfüllt.
  - 4) unsere chemischen Symbole für zusammengesetzte Körper bezeichnen ein Molecül.
  - 5) Das chemische Zeichen für ein Element bezeichnet ein Atom des Elements.
  - 6) Die Verbindungsgewichte der Elemente sind ihre Atomgewichte.

Wir können uns den chemischen Vorgang bei der Salzsäurebildung aus Wasserstoff und Chlor so erklären, dass das Vereinigungsstreben zwischen den Wasserstoffatomen und den Chloratomen ausserordentlich viel grösser ist, als zwischen den Wasserstoffatomen unter sich und den Chloratomen unter sich. Es werden deshalb die Wasserstoffmolecüle und die Chlormolecüle auseinandergerissen, und die für einen Augenblick freien Atome binden sich in der Ordnung, dass stets Wasserstoffatom und Chloratom zu einem Molecül sich vereinigen. Wir können dies in folgender Gleichung veranschaulichen:



Diese Gleichung bezeichnet auf der linken Seite die Anordnung der Atome in den Molecülen vor der Reaction, auf der rechten Seite die Anordnung derselben nach der Reaction. Ebenso kann die Bildung des Wassers veranschaulicht werden in der Gleichung:



Je zwei Molecüle Wasserstoff treten mit je einem Molecül Sauerstoff in Wechselwirkung und erzeugen so je zwei Molecüle Wasser.

Durch solche Gleichungen kann man jeden chemischen Vorgang ausdrücken, man nennt sie chemische Gleichungen. Auf der linken Seite derselben werden die Molecüle der auf einander wirkenden Stoffe, auf der rechten Seite die durch die Reaction entstandenen Körper verzeichnet. Die Summe der Atome eines jeden Elements muss natürlich auf beiden Seiten der Gleichung dieselbe sein.

In der Salzsäure ist je ein Atom Chlor verbunden mit je einem Atom Wasserstoff, im Wasser ein Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Wasserstoff, im Ammoniak ein Atom Stickstoff mit drei Atomen Wasserstoff; während also das Chloratom nur ein Atom Wasserstoff an sich zu ziehen vermag, vermag das Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome zu binden, das Stickstoffatom sogar drei. Es sind also die atombindenden Kräfte oder Affinitäten der drei Elemente, Cl, O, N, verschieden, und wenn wir den Wasserstoff wiederum als Maass für die Verbindungsfähigkeit der anderen Elemente annehmen, so ist:

die atombindende Kraft des Chlors = 1

die atombindende Kraft des Sauerstoffs = 2

die atombindende Kraft des Stickstoffs = 3.

Die atombindende Kraft eines Elements nennt man seine Valenz oder seinen Werth.

Das Chlor ist monovalent oder einwerthig,  
der Sauerstoff ist bivalent oder zweiwerthig,  
der Stickstoff ist trivalent oder dreiwerthig.

Man bezeichnet die Valenz eines Elements durch kleine Striche über dem chemischen Zeichen desselben, oder durch Bindestriche an demselben, also Cl, O, N oder Cl<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, N<sup>3-</sup>.

Von den oben Seite 13 aufgeführten 68 Elementen giebt es zwei, welche mit dem Chlor grosse Aehnlichkeit besitzen, das Brom und das Jod. Ersteres ist eine braunschwarze, schwere, erstickend riechende Flüssigkeit, deren chemisches Zeichen Br ist, letzteres ein braunschwarzer, dem Brom ähnlich riechender fester Körper, dessen Zeichen J ist. Von jedem derselben ist eine Verbindung mit Wasserstoff bekannt, welche der Salzsäure in allen ihren Eigenschaften höchst ähnlich ist und in einfachster Weise als Bromwasserstoff resp. Jodwasserstoff bezeichnet wird. Diese beiden Verbindungen enthalten in zwei Volumen ein Vol. Wasserstoff und ein Vol. Bromdampf oder Joddampf. Ihr Molecül (zwei Volume) enthält demnach ein Atom H und ein Atom Br, resp. J. Das Brom und das Jod sind demnach einwerthig, ihre Wasserstoffverbindungen müssen als HBr, HJ bezeichnet werden. Der Bromdampf wiegt 80, der Joddampf 127 mal so viel als ein gleiches Volum Wasserstoff, das Atomgewicht ist daher für Br = 80, für J = 127. Ferner ist das Moleculargewicht

von  $\text{HBr} = 81$  ( $\text{H} + \text{Br} = 1 + 80$ ), von  $\text{HJ} = 128$ . Das Molecül erfüllt zwei Volume, ein Vol. wiegt daher halb so viel, d. h. das spezifische Gewicht von  $\text{HBr}$  ist 40.5, von  $\text{HJ}$  64, oder  $\text{HBr}$  wiegt 40.5,  $\text{HJ}$  64 mal so viel als das gleiche Vol. H.

Wir können also, wenn wir die Atomgewichte der Elemente einer Verbindung und die Anzahl der Atome kennen, das Volumgewicht der Verbindung in Gasform, auf Wasserstoff bezogen, berechnen. Es ist nur nöthig, die Summe der Gewichte der einzelnen Elemente durch zwei zu dividiren:

$$\text{Das Volumgewicht von HBr} = \frac{1 + 80}{2} \text{ ist } 40.5.$$

$$\text{Das Volumgewicht von HJ} = \frac{1 + 127}{2} \text{ ist } 64.$$

Ebenso können wir den entgegengesetzten Weg verfolgend aus dem specifischen Gewicht einer gasförmigen Verbindung, wenn wir die Zahl der sie zusammensetzenden Atome genau kennen, das Atomgewicht eines der verschiedenen Elemente berechnen, vorausgesetzt, dass die Atomgewichte der anderen Elemente bekannt sind. So giebt es eine dem Wasser analoge Verbindung zwischen Wasserstoff und Schwefel, welche gasförmig ist und Schwefelwasserstoff genannt wird. Das chemische Zeichen für Schwefel ist S. Ein Volum der Verbindung wiegt 17 mal so viel als dasselbe Volum Wasserstoff. Das Moleculargewicht derselben (2 Vol.) muss daher doppelt so gross, gleich 34 sein. Nun sind in 2 Vol. dieser Verbindung 2 Vol. Wasserstoff enthalten, d. h. 2 Gewichtstheile. Es kommen daher 32 Gewichtstheile auf Schwefel. Aus der Analogie dieser Verbindung mit Wasser ist zu schliessen, dass neben den zwei Atomen Wasserstoff im Molecül nur ein Atom Schwefel enthalten ist, dass sie also, wie Wasser das Symbol  $\text{H}_2\text{O}$  hat, das Symbol  $\text{H}_2\text{S}$  haben wird. Die 32 Gewichtstheile Schwefel würden also das Gewicht eines Atoms Schwefel ausdrücken, und in der That ist auch das Volumgewicht des Schwefeldampfes, bei sehr hoher Temperatur gemessen, 32; der Schwefeldampf ist 32 mal so schwer als Wasserstoff (unter denselben Bedingungen).

Damit haben wir einen Weg gewonnen, um das Atomgewicht eines Elementes bestimmen zu können, und wollen ihn gleich an einem zweiten Beispiele erproben. Dem Ammoniak

ähnlich ist eine Verbindung zwischen Phosphor (P) und Wasserstoff, Phosphorwasserstoff genannt. Wie das Ammoniak besitzt der Phosphorwasserstoff in zwei Volumen, d. h. in einem Molecül, drei Volume oder Atome Wasserstoff, und da das Ammoniakmolecül neben den drei Atomen Wasserstoff ein Atom Stickstoff enthält und als  $H_3N$  bezeichnet wird, wird auch der Phosphorwasserstoff im Molecül neben den drei Wasserstoffatomen ein Atom Phosphor enthalten und mit dem Symbol  $H_3P$  belegt werden müssen. Das Volumgewicht des Phosphorwasserstoffs ist = 17, sein Moleculargewicht demnach 34. In einem Molecül unserer Verbindung sind aber drei Atome, also drei Gewichtstheile, H enthalten, es bleiben daher für P 31 Gewichtstheile, welche das Atomgewicht des Phosphors sein müssten. Allein der Phosphordampf wiegt nicht 31, sondern 62 mal so viel als Wasserstoff, und wenn wir jetzt noch daran festhalten würden, dass das Atomgewicht und das Volumgewicht eines Elements identisch mit einander sind, so würde das Atomgewicht des Phosphors nicht 31, sondern 62 sein müssen. Da nun im Phosphorwasserstoff auf 31 Gewichtstheile Phosphor 3 Gewichtstheile Wasserstoff enthalten sind, so kommen auf 62 Gewichtstheile Phosphor 6 Gewichtstheile Wasserstoff, und wenn wir das Atomgewicht des P zu 62 annehmen, so würde ein Atom P mit 6 Atomen H verbunden sein. Die kleinste Menge Phosphorwasserstoff, d. h. das Molecül, würde demnach  $H_6P$  sein. Dieses Molecül würde aber nicht den Raum von 2 Vol., sondern von 4 Vol. füllen. Wir hätten hier also erstens eine Abweichung von dem oben aufgestellten Grundsatz, dass jedes Molecül 2 Volumina erfülle, zweitens würde ausserdem damit jede Analogie zwischen dem Phosphorwasserstoff und dem Ammoniak, die thatsächlich in der Natur existirt, in der chemischen Schreibweise der beiden Molecüle geschwunden sein, das eine wäre  $H_6P$ , das andere  $H_3N$ . Wir sind daher genöthigt, anzunehmen, dass das Volumgewicht und das Atomgewicht eines Elements im Gaszustande nicht identisch sind, dass in unserem Falle das Atom Phosphor nicht 1 Volum erfüllt, sondern nur  $\frac{1}{2}$  Vol., oder dass das Molecül eines Elements nicht nothwendig aus zwei Atomen zu bestehen braucht, sondern dass z. B. das Phosphormolecül (2 Vol.) aus vier Atomen Phosphor besteht.

Wenn wir uns den oben S. 20 ausgesprochenen Satz ins Gedäch-

niss zurückrufen, dass die sog. einfachen Körper sich von den zusammengesetzten lediglich dadurch unterscheiden, dass die Molecüle der ersteren aus unter einander gleichen, die der letzteren aus unter einander verschiedenen Atomen bestehen, so liegt in dieser scheinbaren Abweichung der Volumgrösse des Phosphoratoms durchaus nichts Auffallendes. Denn ebenso gut wie das Ammoniakmolecül aus vier Atomen besteht, von denen drei Wasserstoff, das vierte Stickstoff sind, besteht das Phosphormolecül aus vier Atomen, die sämmtlich unter einander identische Phosphoratom sind.

Verfolgen wir den eben eingeschlagenen Weg der Atomgewichtsberechnung, so gelangen wir zu noch weiteren Resultaten. Die vollkommen reine Kohle, welchen den chemischen Namen Kohlenstoff und das Symbol C (Carbo) besitzt, bildet mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung, welche in den Kohlenbergwerken auftritt, sich in manchen Stollen in grossen Mengen ansammelt, und als farbloses und geruchloses Gas von den Grubenarbeitern nicht bemerkt, sich an der Lampe des Bergmanns entzündet und zu gewaltigen Explosionen und beklagenswerthen Unglücksfällen Veranlassung giebt. Diese Verbindung heisst Grubengas. Sie entsteht ferner in manchen Sümpfen, auf deren Boden Pflanzen verwesen, und hat daher auch den Namen Sumpfgas. Das Volumgewicht des Gases ist = 8, sein Moleculargewicht daher = 16. In 16 Gewichtstheilen enthält aber das Grubengas 4 Gewichtstheile Wasserstoff und 12 Gewichtstheile Kohlenstoff. Ist also das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 12? Oder sind in einem Molecül Sumpfgas zwei Atome Kohlenstoff neben den 4 Atomen Wasserstoff enthalten, so dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht 12, sondern nur 6 wäre? Der Kohlenstoff ist ein starrer Körper, der selbst in den höchsten von uns erreichbaren Hitzegraden sich nicht vergast, dessen Volumgewicht uns daher völlig unbekannt ist. Allein es giebt von den unzähligen uns bekannten Verbindungen des Kohlenstoffs keine einzige, welche im Molecül weniger als 12 Gewichtstheile C enthielte, so dass wir mit vollem Recht das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 12 annehmen können. Damit ist auch die Zusammensetzung des Grubengases gegeben, es besteht aus einem Atom C und vier Atomen H, es ist H<sub>4</sub>C.

Wir lernen somit im Kohlenstoff einen Körper kennen, dessen atombindende Kraft, dessen Valenz (Werth) viermal so gross ist als die des Wasserstoffs, der Kohlenstoff ist ein

vierwerthiges Element. Ausser dem Kohlenstoff giebt es noch eine Anzahl vierwerthiger Elemente, wie es auch eine Anzahl fünf- und sechswerthiger giebt, die wir hier nicht weiter auführen wollen.

Wir haben bis jetzt als chemische Erscheinungen nur den Aufbau der Verbindungen aus ihren elementaren Bestandtheilen, wie die Zerlegung der Verbindungen in eben diese Bestandtheile kennen gelernt. Es giebt noch eine Art chemischer Action, welche wir jetzt betrachten wollen. Wenn wir Chlorgas und Bromwasserstoffgas mit einander mischen, so verschwindet augenblicklich das Chlor, dagegen entsteht eine schwarzbraune schwere Flüssigkeit, die wir sofort als Brom erkennen, ausserdem hat sich das Bromwasserstoffgas in Salzsäuregas umgewandelt. Es hat somit durch das Mischen der beiden Gase eine Umlagerung der Atome in den Molecülen stattgefunden. Die Chloratome haben sich von den Chloratomen im Molecül getrennt, desgleichen haben sich die Wasserstoffatome von den Bromatomen im Bromwasserstoffmolecül getrennt, und nun sind die Chloratome an die Wasserstoffatome getreten, und die Bromatome haben sich unter einander zu Molecülen vereinigt. Wird dieser Versuch mit genau gewogenen Mengen beider Gase gemacht, so findet man, dass bei der Einwirkung von 71 Gr. Chlor auf 162 Gr. Bromwasserstoff stets 160 Gr. Brom neben 73 Gr. Salzsäure erhalten werden. 71 Gr. Chlor würden aber ein Molecül repräsentiren, wenn 1 Gr. Wasserstoff als ein Atom betrachtet wird (das Grammgewicht ist willkürlich gewählt, es handelt sich lediglich um die relativen Mengen der verschiedenen Stoffe); 162 Gr. Bromwasserstoff würden unter gleicher Annahme zwei Molecüle vorstellen. Daraus entstehen ein Molecül Brom (160 Gr.) und zwei Molecüle Salzsäure (73 Gr.). In einfachster Weise können wir diesen Vorgang in der chemischen Gleichung

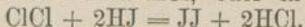
$$\text{ClCl} + 2\text{HBr} = \text{BrBr} + 2\text{HCl}$$

ausdrücken. Die linke Seite bezeichnet die Anordnung der Atome in den Molecülen vor der Reaction, die rechte Seite die Neulagerung der Atome nach der Reaction.

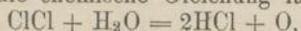
Wir lernen daher aus diesem chemischen Vorgang: 1) die Chloratome besitzen ein weit grösseres Vereinigungsstreben zu den Wasserstoffatomen wie die Bromatome. Sie sind daher 2) im Stande, die Bromatome aus ihrer Verbin-

dung mit Wasserstoff zu verdrängen und ihre Stelle einzunehmen. 3) Je ein Chloratom ersetzt ein Bromatom.

In gleicher Weise wie auf Bromwasserstoff wirkt das Chlor auf Jodwasserstoff. Im Augenblick der Mischung scheidet sich das starre Jod aus, und das Jodwasserstoffgas verwandelt sich in Salzsäuregas. 71 Gr. Cl sind im Stande, 256 Gr. HJ in dieser Weise umzuwandeln, es scheiden sich 254 Gr. J aus, und es entstehen 73 Gr. Salzsäure. Die Verhältnisse sind dieselben wie oben, 1 Mol. Cl und 2 Mol. HJ geben 1 Mol. J und 2 Mol. HCl, oder in eine Gleichung gefasst:

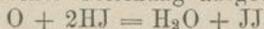


Aber das Chlor ist auch im Stande selbst das Wasser zu zersetzen, d. h. die Sauerstoffatome von den Wasserstoffatomen zu trennen und sich an ihre Stelle zu lagern, sich mit den Wasserstoffatomen, natürlich zu Salzsäure, zu verbinden. Ein Versuch mit genau bestimmten Gewichtsmengen lehrt uns, dass 71 Gr. Cl nur im Stande sind, 18 Gr. Wasser zu zersetzen, um 73 Gr. Salzsäure zu bilden, und 16 Gr. Sauerstoff zu erzeugen. 71 Gr. Cl repräsentiren 2 Atome Cl, 16 Gr. O dagegen nur ein Atom. Um also ein Atom O aus seiner Stellung zu verdrängen, sind zwei Atome Cl erforderlich. Es folgt dies schon daraus, dass ein Atom O zwei Atome H zu binden vermag, ein Atom Cl dagegen nur ein Atom H, dass also für die zwei Atome H im Wassermolecül zwei Atome Cl nothwendig sind, um Salzsäure zu bilden. Wir können also die Zersetzung des Wassers durch Chlor in die chemische Gleichung fassen:

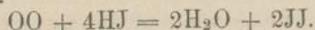


oder vielmehr, da ein Atom Sauerstoff als solches nicht in freiem Zustande, sondern nur mit einem anderen Atom zum Molecül vereinigt, bestehen kann, durch folgende verdoppelte Gleichung ausdrücken:  $2\text{ClCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{OO}.$

Hingegen ist der Sauerstoff im Stande, aus dem Jodwasserstoff das Jod vom Wasserstoff zu trennen und sich an seine Stelle zu lagern, das Jod, wie man sagt in Freiheit zu setzen. Hier ist ein Atom O fähig, zwei Molecüle HJ zu zersetzen und 2 Atome J frei zu machen, um mit dem H der beiden HJ Molecüle ein Mol. Wasser zu erzeugen, also in chemischer Gleichung ausgedrückt:



oder vielmehr, da wenigstens ein Mol. O als kleinste Menge einwirken muss:



Wir ersehen aus den letzten beiden Beispielen, dass der Sauerstoff nicht denselben chemischen Werth besitzt, wie Chlor und Jod. Wir haben aber auch schon früh diese Ungleichheit im Werthe des O im Vergleich zu Cl und J kennen gelernt, es sind ja all die eben erwähnten Umsetzungen nichts anderes als die Bestätigung dafür, dass Cl und J einwerthig sind, O dagegen zweiwerthig ist. Berechnen wir nun die Gewichtsmenge Sauerstoff, welche aus dem Wasser durch ein Atom oder 35.5 Gr. Cl in Freiheit gesetzt wird, oder welche ein Atom = 127 Gr. J aus dem Jodwasserstoff in Freiheit setzt, so finden wir, dass diese gleich 8 Gr. ist. Wir können daher sagen, 35.5 Gr. Cl sind gleichwerthig oder äquivalent 8 Gr. O, 127 Gr. J sind gleichwerthig oder äquivalent 8 Gr. O. Da ferner 35.5 Gr. Cl 8 Gr. O zu ersetzen vermögen, so sind 35.5 das Ersatzgewicht des Chlors für 8 Gewichtstheile O, und ebenso sind 8 Gewichtstheile O das Ersatzgewicht für 127 J. Die Ersatzgewichte dieser drei Elemente sind daher Cl = 35.5, J = 127, O = 8. Wasserstoff und Brom besitzen bekanntlich dieselbe Valenz wie Chlor und J, alle vier Elemente sind mit einander äquivalent, die Ersatzgewichte sind daher für H = 1, für Br = 80.

Wir können jetzt durch einfachste Schlussfolgerungen dahin gelangen, dass der Schwefel, welcher wie der Sauerstoff zweiwerthig, mit diesem also äquivalent ist, auch denselben Werth wie zwei Chloratome besitzt, dass daher 35.5 Gew. Chlor oder ein Atom gleichwerthig ist  $\frac{32}{2}$ , d. h. 16 Gew. Schwefel, oder das Ersatzgewicht des Schwefels = 16 ist.

Ferner besitzt der dreiwerthige Stickstoff den Werth dreier Atome Chlor, 35.5 Gewichtsth. Chlor besitzen demnach den Werth von  $\frac{14}{3}$  Gew. Stickstoff, es wird also das Ersatzgewicht des Stickstoffs =  $\frac{14}{3} = 4.66$  sein. Und in der That ist das Chlor im Stande, sowohl aus dem Schwefelwasserstoff den Schwefel, als auch aus dem Ammoniak den Stickstoff in Freiheit zu setzen, und zwar hat man (wie voraus-

zusehen) gefunden, dass 35.5 Gr. Chlor 16 Gr. Schwefel und 4.66 Gr. Stickstoff freizumachen vermögen.

Das Ersatz- oder Aequivalentgewicht ist, wie wir sehen, durchaus nicht identisch mit dem Atomgewicht der Elemente. Zwar sind bei allen einwerthigen Elementen beide Grössen gleich, bei den zweiwerthigen Elementen ist jedoch das Aequivalentgewicht nur halb so gross, bei den dreiwerthigen nur ein Drittel so gross wie das Atomgewicht.

Ferner ersehen wir aus unseren Beispielen, dass, um ein Atom eines einwerthigen Elements aus seiner Stellung im Molecül zu reissen, die atombindende Kraft eines Atoms eines anderen einwerthigen Elements genügt, dass dagegen zwei Atome eines einwerthigen Elements nothwendig sind, um ein Atom eines zweiwerthigen Elements in Freiheit zu setzen, und dass sogar erst drei einwerthige Atome ein dreiwerthiges Atom zu verdrängen vermögen.

Es herrscht also das ganz allgemeine Gesetz, dass 1) die Elemente einander vertreten, ersetzen können, und 2) dass nur äquivalente Mengen von Elementen einander zu verdrängen im Stande sind. IV

Alle Verbindungen, welche wir kennen gelernt haben, waren Verbindungen des Wasserstoffs mit einigen anderen Elementen. Doch nur eine geringe Anzahl von Elementen ist fähig, sich mit Wasserstoff zu vereinen, die überwiegende Zahl derselben bildet durchaus keine Wasserstoffverbindung. Weit grösser schon ist die Zahl der Elemente, welche sich mit Chlor vereinigen, und da wir wissen, dass das Chlor äquivalent ist dem Wasserstoff, so werden uns diese Verbindungen, welche man Chloride nennt, durchaus keine Schwierigkeiten bereiten. Wir werden z. B. schon a priori schliessen können, dass eine Vereinigung von Sauerstoff und Chlor, ein Sauerstoffchlorid, welches dem Wasser analog zusammengesetzt wäre, aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Chlor zusammengesetzt sein müsste, der Formel  $\text{Cl}_2\text{O}$  entsprechend. In gleicher Schlussfolgerung würden wir ein Schwefelchlorid von der Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{S}$  voraussetzen, ein Stickstoffchlorid  $\text{Cl}_3\text{N}$  und ein Kohlenstoffchlorid  $\text{Cl}_4\text{C}$ . Ebenso vereinigt sich der Sauerstoff mit fast allen Elementen, und wenn wir die Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs stets im Auge be-

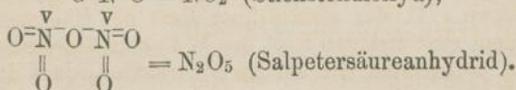
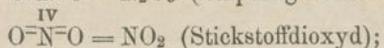
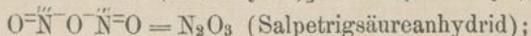
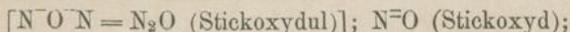
halten, werden wir leicht die Zusammensetzung der Verbindungen uns construiren können. So wird der dreiwertige Stickstoff sich mit  $1\frac{1}{2}$  Atomen Sauerstoff vereinigen, da jedoch Bruchtheile von Atomen undenkbar sind, werden sich zwei Atome Stickstoff mit 3 Atomen Sauerstoff verbinden müssen zu dem Körper  $N_2O_3$ . Der vierwertige Kohlenstoff wird zwei Atome Sauerstoff an sich ziehen und die Verbindung  $CO_2$  liefern können. Alle erwähnten Körper existiren in der That, und wenn wir hinzurechnen, dass auch die von uns noch nicht gekannten Elemente unter einander Verbindungen einzugehen vermögen, so sehen wir schon in der Perspective eine ausserordentlich grosse Zahl von verschiedenen zusammengesetzten Stoffen. Damit ist jedoch die Mannigfaltigkeit der Natur bei weitem nicht erschöpft. Denn wir haben bisher stets Verbindungen zwischen nur zwei Elementen betrachtet, können uns jedoch sehr wohl denken, dass z. B. im Wasser nur ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt und der Rest des Molecüls sonst unverändert geblieben sei, dass also ein Körper, der statt  $HHO$  die Zusammensetzung  $HClO$  hätte, existire (und er existirt in der That), oder dass im Ammoniak  $NH_3$  zwei der Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom, das dritte Wasserstoffatom durch ein Chloratom vertreten sei und somit eine Verbindung  $NOCl$  resultire. Und wenn wir erwägen, dass jedes Atom nur der Molecularrest eines Elements ist, dass das Chloratom nur der einwertige Rest des Chlormolecüls  $ClCl$  ist, das Sauerstoffatom nur der zweiwertige Rest des Sauerstoffmolecüls  $O=O$  u. s. w., dass in der Salzsäure z. B. der einwertige Rest des Chlormolecüls sich mit dem einwertigen Rest des Wasserstoffmolecüls vereinigt hat, so könnten wir uns auch vorstellen, dass der einwertige Rest des Wassermolecüls sich mit dem einwertigen Rest des Ammoniakmolecüls zu vereinigen vermag. Der einwertige Rest des Wassermolecüls ist aber  $H_2O$  minus  $H$ , also  $HO$ , der einwertige Rest des Ammoniakmolecüls  $H_3N$  minus  $H$ , also  $H_2N$ , die Vereinigung beider würde sein  $H_2N-OH$ . In der That vermag ein Moleculrest gerade so mit einem anderen gleichwerthigen Moleculrest sich zu verbinden, wie ein elementares Atom mit einem anderen von gleichem Werth.

Und gerade die beiden erwähnten Reste, des Wasser- und des Ammoniakmolecüls, der sog. Wasserrest oder

Hydroxyl und der Ammoniakrest oder das Amid gehen ebenso viele Verbindungen ein wie irgend ein Element.

Dadurch also, dass die Atome in den Molecülen sowohl durch Atome anderer Elemente, als auch durch Molecülreste, welche den Namen Radicale führen, vertreten werden können, ist es möglich, dass vier, fünf, ja noch mehr Elemente in unter sich verschieden grosser Atomzahl an der Bildung einer Verbindung theilnehmen können. (Es braucht wohl kaum noch erwähnt zu werden, dass z. B. zwei OH oder zwei NH<sub>2</sub> nöthig sind, um ein Atom O zu vertreten, das Gesetz der Vertretbarkeit äquivalenter Mengen erstreckt sich natürlich auch auf Radicale.)

Mit dieser schon unübersehbaren Menge von Verbindungen haben wir jedoch noch nicht die in der Natur existirende Grenze erreicht. Es ist nämlich die Valenz der Elemente keine unveränderliche Grösse, sondern sie wechselt bei den meisten Elementen, wenn auch innerhalb sehr enger Grenzen. So ist z. B. der Stickstoff nur dem Wasserstoff gegenüber dreiwertig, dagegen kann er dem Sauerstoff gegenüber sowohl zweiwertig, wie dreiwertig, ja sogar vier- und fünfwertig auftreten, vielleicht selbst einwertig, so dass folgende fünf Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs vorkommen:

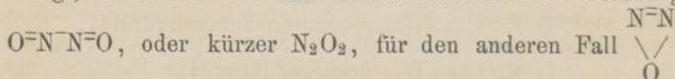


Der Schwefel ferner ist dem Wasserstoff gegenüber nur zweiwertig, dem Sauerstoff gegenüber jedoch sowohl vierwertig, wie sechswertig, so dass ein Schwefelatom sowohl mit zwei als auch mit drei Sauerstoffatomen sich zu vereinigen vermag.

Ausserdem besitzt ein grosser Theil der mehrwertigen Elemente die Fähigkeit, dass ein Atom an ein anderes sich bindet, aber nicht mit der vollen Atombindekraft des Elements, sondern nur mit einem Theil dieser Kraft. Wenn z. B.

ein Sauerstoffatom ein anderes nur mit einer Valenz bindet, so würde an jedem der beiden Sauerstoffatome eine Valenz ungesättigt, frei bleiben, jedes der beiden Atome besäße noch eine freie Affinität ( $\overset{\cdot}{\text{O}}\overset{\cdot}{\text{O}}$  oder  $\overset{-}{\text{O}}\overset{-}{\text{O}}$ ). Diese freien Affinitäten müssen natürlich durch äquivalente Mengen anderer Elemente neutralisirt werden, z. B. durch zwei Atome H, wir würden dann die Verbindung erhalten HO<sup>-</sup>OH.

Ebenso würden zwei Atome des zweiwerthigen Schwefels, wenn sie sich gegenseitig mit einer Valenz binden, zwei Valenzen ungesättigt haben, die wir mit zwei Chlorvalenzen binden wollen. Es entstünde dann der Körper ClS<sup>-</sup>Cl oder kürzer geschrieben Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Wir sehen demnach, dass ein solches Doppelatom Sauerstoff oder Schwefel ebenfalls nur zwei Valenzen besitzt, wie das einfache Atom. Wenn dagegen zwei dreiwertige Stickstoffatome sich theilweise binden, so sind schon zwei Fälle möglich. Entweder binden sie sich gegenseitig nur mit je einer Valenz, so dass an jedem Stickstoffatom zwei Valenzen, im Ganzen also vier, frei bleiben, d. h. durch eine äquivalente Menge anderer Elemente gesättigt werden können, oder sie binden sich mit zwei Affinitäten, und es bleibt für jedes Atom nur eine, im ganzen also zwei Valenzen für andre Elemente disponibel. Nehmen wir an, die freien Affinitäten seien beide Male durch Sauerstoff gesättigt, so würden wir für den ersteren Fall die Verbindung



oder N<sub>2</sub>O erhalten (vergl. oben N<sub>2</sub>O).

Die Fähigkeit, seine Elemente theilweise an einander zu ketten, besitzt in ausgezeichnetem Grade der vierwerthige Kohlenstoff. Nicht nur vermag er zwei Atome mit je einer Affinität zu vereinen und so ein sechswerthiges Doppelatom ( $\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot}{\text{C}}$ ) zu bilden, oder mit je zwei Affinitäten, um ein vierwerthiges Doppelatom ( $\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}$ ) zu liefern, oder mit je drei Valenzen, um ein zweiwerthiges Doppelatom ( $\overset{\cdot}{\text{C}}\equiv\overset{\cdot}{\text{C}}$ ) zu erzeugen, sondern er vermag auch viele Atome mit einem Theile seiner vier Valenzen gegenseitig gebunden, an einander zu reihen, und im Verein mit wenigen anderen Elementen eine Anzahl von Verbindungen zu liefern, welche die der Verbindungen aller anderen Elemente zusammengenommen noch übertrifft.

In unseren bisher erörterten Beispielen haben wir nur

gasförmige Verbindungen, oder doch solche, welche leicht in den Gaszustand übergeführt werden können (das Wasser), der näheren Betrachtung unterzogen. Aber die grosse Mehrzahl aller Verbindungen ist fest und kann durchaus nicht vergast werden. Wir wollen einige einfache Fälle betrachten. Das Kupfer (Cu), das Silber (Ag) und das Gold (Au) verbinden sich mit Sauerstoff, und zwar mit 16 Theilen Sauerstoff oder einem Atom O 63.5 Theile Kupfer, 216 Theile Silber und 131.3 Gold. Sowohl diese Elemente als ihre Sauerstoffverbindungen sind feste Körper, die entweder gar nicht in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können, oder deren Gasgewichte durchaus nicht bestimmbar sind. Repräsentiren diese Gewichtsmengen je ein Atom oder mehrere Atome? Oder ist sogar ein Atom dieser drei Metalle in ihrer Sauerstoffverbindung mit zwei, drei Atomen O verbunden, so dass das Zweifache oder Dreifache von 63.5 das Atomgewicht des Kupfers, von 216 das des Silbers, von 131.3 das des Goldes wäre? Wir würden darüber vollständig im Dunkeln sein, wenn wir ausser dem Volumgewicht der Verbindung im Gaszustande kein anderes Kriterium für die Grösse des Moleküls und damit für die Grösse des Atoms besässen.

Wir besitzen jedoch für die festen Elemente einen sicheren Anhaltspunkt, um ihre Atomgrösse direct bestimmen zu können, die sog. specifische Wärme der Elemente. Um irgend eine Quantität Wasser, z. B. ein Kilogramm, in seiner Temperatur um  $1^{\circ}$  zu erhöhen, z. B. von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$ , bedarf man einer bestimmten Wärmezufuhr. Um dasselbe Quantum Wasser um  $10^{\circ}$  zu erwärmen, ist natürlich die zehnfache Wärmezufuhr nöthig. Man hat nun die Wärmemenge, welche nothwendig ist, ein Kilogramm Wasser um einen Grad zu erwärmen, als Einheit angenommen und darauf die Wärmemenge, welche irgend einen anderen festen oder flüssigen Körper um  $1^{\circ}$  zu erwärmen vermag, darauf bezogen. So braucht z. B. Kupfer nur 0.0951 so viel Wärmezufuhr, als Wasser, d. h. weniger als  $\frac{1}{10}$ , um in gleicher Weise wie dieses erwärmt zu werden, das Silber braucht nur 0.0570 so viel, Gold nur 0.0324. Diese Zahlen drücken die specifische Wärme der drei Metalle aus. Andererseits hat man nun gefunden, dass diese Zahlen, welche in gar keinem Zusammenhange mit einander zu stehen scheinen, doch bei denjenigen

Cu O  
Ag<sub>2</sub> O  
Au<sub>3</sub> O<sub>2</sub>

Elementen, deren Atomgewicht bekannt ist, wenn sie mit dem Atomgewicht derselben multiplicirt werden, ein Product liefern, welches nahezu constant ist. Die spec. Wärme des Schwefels z. B. ist 0.1880. Mit dem Atomgewicht des Schwefels, mit 32 multiplicirt, erhält man die Zahl  $0.1880 \times 32 = 6.016$ . Der Phosphor hat die spec. Wärme 0.202, das Atomgewicht 31, das Product beider ist 6.26. Das Arsen, dessen Verbindungen grosse Aehnlichkeit mit denen des Phosphors besitzen und dessen Atomgewicht aus seiner Wasserstoffverbindung festgestellt ist, hat die spec. Wärme 0.08140, das Atomgewicht 75, das Product beider Zahlen ist 6.105. Die Producte aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht sind also für Schwefel 6.016  
für Phosphor 6.26  
für Arsen 6.105.

Man sieht, dass diese drei Zahlen fast mit einander übereinstimmen. Es ist nämlich ein physikalisches Gesetz, dass die gleiche Atomzahl elementarer Stoffe gleicher Wärmemengen bedürfen, um ihre Temperatur um gleich viele Grade zu erhöhen. Folglich vermag dieselbe Wärmezufuhr 32 Gewichtstheile Schwefel, 31 Gew. Phosphor und 75 Gew. Arsen gleich hoch zu erwärmen. Gehen wir jedoch, wie wir es in unseren Beispielen gethan haben, von gleichen Gewichtsmengen aus, bestimmen wir die specifische Wärme, so haben wir die gefundene Zahl nur mit der das Atomgewicht des betreffenden Elementes bezeichnenden Zahl zu multipliciren, um zu einer gleichen Atomzahl, also zu der constanten Grösse (ca. 6.1), zu gelangen. Von dieser Thatsache geleitet, wollen wir die spec. Wärme für Kupfer, Silber und Gold mit der Zahl multipliciren, welche die mit einem Atom Sauerstoff verbundene Gewichtsmenge derselben darstellt.

Kupfer: 0.0951 spec. Wärme; mit einem Atom O verbundene Gewichtsmenge 63.5, Product beider = 6.0388.

Es ist dieselbe Zahl, welche wir oben gefunden haben, 63.5 ist das Atomgewicht des Kupfers, ein Atom Kupfer ist mit einem Atom Sauerstoff verbunden, also CuO ist der chemische Ausdruck der Verbindung.

Silber: 0.0570 spec. Wärme; mit einem Atom O verbundene Gewichtsmenge = 216, Product beider = 12.312.

Man sieht sofort, dass diese Zahl nur halbirt zu werden

braucht, um die mit den vorhergenannten Zahlen übereinstimmende Grösse zu liefern,  $\frac{12.312}{2} = 6.156$ .

Es ist also die Zahl 216 doppelt so gross, als das Atomgewicht des Silbers beträgt. Das Atomgewicht des Silbers ist 108. Zwei Atome Silber sind demnach mit einem Atom Sauerstoff verbunden, der chemische Ausdruck der Verbindung ist  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Gold: 0.0324 spec. Wärme; 131.3 Gewichtstheile sind mit einem O verbunden, Product beider = 4.254. Wir erkennen sogleich, dass wir diese Zahl nur mit  $\frac{3}{2}$  zu multipliciren brauchen, um unsere constante Grösse zu erhalten:  $4.254 \times \frac{3}{2} = 6.381$ . Folglich müssen wir auch die Zahl 131.3 mit  $\frac{3}{2}$  multipliciren, um das Atomgewicht des Goldes zu erhalten, es ist 197. Mit einem Atom Gold sind also  $\frac{3}{2}$  Atome O verbunden, d. h. mit zwei Atomen Gold drei Atome Sauerstoff. Der chemische Ausdruck dieser Verbindung ist  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

Diese drei Sauerstoffverbindungen, welche Oxyde genannt werden, lehren uns noch, dass das Kupfer zweiwerthig, das Silber einwerthig und das Gold dreiwerthig ist. Die uns jetzt bekannten Mittel reichen hin, die Atomgrösse aller Elemente zu bestimmen, und mit Ausnahme einiger weniger, die wegen ihrer ausserordentlich grossen Seltenheit noch nicht bis in alle Details haben erforscht werden können, kennt man die Atomgewichte aller Elemente genau.

Die Fähigkeit der meisten Elemente, ihre Valenz bis zu einer bestimmten Grenze zu wechseln, ausserdem aber zu zwei und mehr Atomen sich gegenseitig mit einem Theil ihrer Affinitäten zu binden, lässt voraussehen, dass zwischen zwei Elementen mehr wie eine Verbindung möglich sein wird. Beispiele haben wir bereits oben (S. 31. 32) kennen gelernt. Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ , d. h. zwei Gewichtstheile Wasserstoff vereinigen sich mit 16 und mit 32 Gewichtstheilen Sauerstoff. Der Stickstoff vereinigt sich sogar in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff zu  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  (=  $\text{N}_2\text{O}_2$ ),  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  (=  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) und  $\text{N}_2\text{O}_5$ . In diesen Verbindungen sind auf zwei Stickstoffatome 1, 2, 3, 4 und 5 Sauerstoffatome enthalten, oder mit derselben

Gewichtsmenge Stickstoff (28) sind in ihnen nacheinander 16, 32, 48, 64, 80 Gewichtstheile Sauerstoff verbunden.

Diese Thatsachen, welche für uns nichts Auffallendes mehr besitzen, waren zur Zeit, als die Atomtheorie noch nicht ausgebildet war, im höchsten Grade frappirend. Man ersah daraus, dass, obwohl zwei Elemente mit einander eine grössere Reihe von Verbindungen zu liefern im Stande sind, doch die Verbindungsverhältnisse nicht willkürlich sind, sondern dass die Menge des einen Elements, dem Gewichte nach, sprungweise sich ändert bei gleichbleibender Menge des anderen Elements. 14 Theile Stickstoff verbinden sich mit 8, dann gleich mit 16, dann mit 24, dann mit 32 und endlich mit 40 Theilen Sauerstoff, nicht dagegen mit 9, mit 10 Theilen u. s. f. Man erkannte, dass alle Verbindungen auf 14 Theile Stickstoff 8 Theile oder ein Multiplum von 8 Theilen Sauerstoff enthielten, und nannte diese Erscheinung das Gesetz der multiplen Proportionen. Es war gerade das erwähnte Gesetz Hauptveranlassung zur Aufstellung und Ausbildung der jetzt allgemein herrschenden Atomtheorie.

Die Kraft, mit welcher die Atome in den Molecülen sich gegenseitig binden, heisst die chemische Attraction, chemische Verwandtschaft. Chlor und Wasserstoff besitzen grosse Attraction zu einander, Gold und Sauerstoff eine sehr geringe. Während man die Salzsäure auf die höchste Temperatur, die wir erreichen können, erhitzen darf, ohne dass sie in ihre Bestandtheile zerfällt, in Wasserstoff und Chlor, zerfällt die Sauerstoffverbindung des Goldes schon beim Erwärmen auf 250°. Ja manche Verbindungen, wie z. B. die zwischen Stickstoff und Chlor, zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Berührung mit irgend einem harten Körper.

Die chemische Anziehungskraft zwischen den Atomen im Molecül wirkt aber nur auf unmessbar kleine Entfernungen, nicht wie die Anziehungskraft der Massen auf einander, welche, wenn auch mit schnell abnehmender Stärke, in jede Entfernung hin wirksam ist. Soll daher irgend eine Verbindung aus ihren Elementen hergestellt werden, so ist vor Allem nothwendig, dass die Molecüle der Elemente in gegenseitige nahe Berührung kommen. Eine solche innige Berührung ist zwischen

festen Körpern nicht möglich. Selbst wenn die festen Elemente, z. B. Eisen und Schwefel, zum feinsten Staub gepulvert und aufs Sorgfältigste mit einander vermenget worden sind, sind die Zwischenräume zwischen den Eisen- und Schwefelstäubchen viel zu gross, als dass die chemische Anziehungskraft zur Wirkung kommen könnte. Nur Flüssigkeiten und Gase, zuweilen auch eine Flüssigkeit mit einem fein gepulverten festen Körper, lassen ihre Molecüle in so nahe Berührung mit einander treten, dass eine chemische Einwirkung statthaben kann. Daher stellten die alten Chemiker auch den Satz auf: *corporanon agunt, nisi fluida*. Aber die innige Berührung allein genügt nur in den allerseltensten Fällen, um die Vereinigung zweier Elemente hervorzurufen. Zuweilen genügt die Einwirkung des Sonnenlichtes oder vielmehr die stark brechbaren sog. chemischen Strahlen (blau, violett, ultraviolett), wie bei der Bildung von Salzsäure aus Wasserstoff und Chlor. Beide Gase können mit einander gemengt beliebig lange im Dunkeln aufbewahrt werden, ohne Salzsäure zu erzeugen; das Sonnenlicht dagegen, oder künstliches Licht, welches viele blaue, violette und ultraviolette, also chemisch wirksame Strahlen enthält, z. B. das Licht brennenden Schwefels, oder des intensiv leuchtenden, brennenden Magnesiums, bewirken unter heftiger Explosion die Verbindung beider Elemente. In den meisten Fällen jedoch müssen die Körper erhitzt werden, um die Reaction eintreten zu lassen. Wasserstoff und Sauerstoff z. B. vereinigen sich nur, wenn sie (und sei es auch nur ein kleiner Theil des Gemenges) stark erhitzt werden, wenn sie angezündet werden oder wenn der elektrische Funke durch die Mischung schlägt.

Nur in den allerwenigsten Fällen lassen sich die Verbindungen aus ihren Elementen aufbauen, sie werden meist in der Art gebildet, dass man zwei (oder mehrere) zusammengesetzte Körper so zusammenbringt, dass die Molecüle auf einander wirken können, also in flüssigem oder gasförmigem Zustande. Ein fester Körper kann verflüssigt werden durch Erhitzen, Schmelzen, oder durch Auflösen in einer Flüssigkeit. Wir wollen zuerst zwei uns den Namen nach bekannte Körper wählen, das Kochsalz und den Salpeter. Das Kochsalz ist das Chlorid eines Metalles, das Natrium heisst und das Symbol Na besitzt. Der Salpeter ist eine Verbindung eines

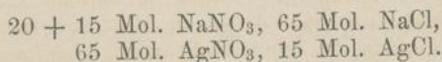
anderen Metalles, Kalium, K, mit einer Atomgruppe  $\text{NO}_3$ , dem Molecülreste der Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ . Kochsalz ist  $\text{NaCl}$ , Salpeter ist  $\text{KNO}_3$ . Beide sind in Wasser leicht löslich. Werden die wässerigen Lösungen beider mit einander gemischt, so tritt scheinbar keine Aenderung ein. Gleichwohl hat eine partielle Umlagerung der Atome in den Molecülen stattgefunden. Denn einerseits besitzt das Natrium ebenso gut Attraction zum Salpetersäurerest wie zum Chlor, andererseits besitzt das Kalium neben seiner Verwandtschaft zu  $\text{NO}_3$  auch Neigung, mit Cl sich zu vereinen. Im Augenblick der Mischung wird daher ein Hin- und Herwogen der Atome stattfinden, bis ein Gleichgewicht sich hergestellt hat, indem ein Theil der Na-Atome zum  $\text{NO}_3$ , ein Theil der K-Atome zum Cl gewandert ist. Denken wir uns, wir hätten 100 Molecüle einer jeden Substanz angewendet, so werden nach der Mischung vielleicht 20 Na-Atome an  $\text{NO}_3$  getreten sein, und dafür K an Cl. Wir hätten somit

vor der Mischung	100 Mol. $\text{NaCl}$ ,	100 Mol. $\text{KNO}_3$ ;
nach der Mischung	80 Mol. $\text{NaCl}$ ,	80 Mol. $\text{KNO}_3$ ,
	und 20 Mol. $\text{NaNO}_3$ ,	20 Mol. $\text{KCl}$ .

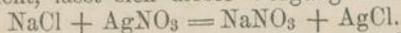
Das Kaliumchlorid und der Natronsalpeter (so heissen die neugebildeten Stoffe), sind aber beide in Wasser löslich, daher tritt scheinbar für unsere leiblichen Augen gar keine Aenderung ein. Wenn das Gleichgewicht aller Attractionskräfte hergestellt ist, findet natürlich keine weitere Umlagerung statt.

Wir vertauschen jetzt den Salpeter mit einem ihm ähnlichen Körper, der statt des Kaliums Silber enthält, dem Silbersalpeter  $\text{AgNO}_3$ , lösen diesen in Wasser (er ist leicht löslich), und vermischen die Lösung mit einer Kochsalzlösung. Sofort beobachten wir eine ganz auffallende Erscheinung. Die beiden ganz hellen wasserklaren Flüssigkeiten trüben sich im Augenblick des Mischens, und es senkt sich ein weisser, fester Körper in käsigen Flocken zu Boden. Auch hier hat dieselbe Einwirkung stattgefunden, wie in unserem erstgewählten Beispiele, wir können sogar dieselben Verhältnisse annehmen. Es seien also 100 Mol.  $\text{NaCl}$  und 100 Mol.  $\text{AgNO}_3$ . Im ersten Augenblick des Zusammentreffens entstehen 20 Mol.  $\text{NaNO}_3$  und 20 Mol.  $\text{AgCl}$ , während 80 Mol.  $\text{NaCl}$  und 80 Mol.  $\text{AgNO}_3$  unverändert bleiben. Blicke nun Alles neben einander, d. h. in Lösung, so würde das Gleichgewicht der

gegenseitigen chemischen Anziehungskräfte hergestellt sein. Aber das entstandene Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ ) ist ein in Wasser ganz unlöslicher Körper, es kann daher nicht in Lösung bleiben, sondern fällt heraus. Allein jetzt sind neben einander nur 20 Mol.  $\text{NaNO}_3$ , 80 Mol.  $\text{NaCl}$  und 80 Mol.  $\text{AgNO}_3$ . Es leuchtet ein, dass die beiden letzteren sich wieder ins Gleichgewicht zu setzen suchen, es wird daher wieder vielleicht ein Austausch des  $\text{Ag}$  und  $\text{Na}$  in 15 Mol. stattfinden, so dass im zweiten Moment der Einwirkung sein würden:



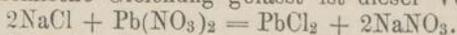
Diese 15 Mol.  $\text{AgCl}$  treten aber augenblicklich wieder ausser Wirkung, das Gleichgewicht ist wieder gestört und wird nicht früher hergestellt, als bis das letzte Mol.  $\text{NaCl}$  und  $\text{AgNO}_3$  sich umgesetzt haben. Der oben erwähnte feste Körper, der sich ausscheidet, der Niederschlag, wie man sagt, ist das Silberchlorid  $\text{AgCl}$ . Wenn demnach eine Lösung von Kochsalz mit einer Lösung von Silbersalpeter vermischt wird, findet eine Umsetzung statt: das Natrium und das Silber tauschen ihre Plätze aus, und es entsteht Natronsalpeter neben Silberchlorid, welches als käsiger Niederschlag aus der Lösung sich ausscheidet. In einer chemischen Gleichung veranschaulicht, lässt sich dieser Vorgang ausdrücken:



Es versteht sich von selbst, dass Silber und Natrium, um Atom gegen Atom austauschen zu können, gleichwerthig sein müssen. Beide sind monovalent, einwerthig.

Wählen wir gleich ein anderes Beispiel. Wie das Silber bildet das Blei in seiner Chlorverbindung einen, wenn auch nicht ganz unlöslichen, so doch sehr schwer löslichen, d. h. zu seiner Lösung einer grossen Menge Wassers bedürftigen Körper. Wenn wir daher eine Kochsalzlösung mit einer Bleisalpeterlösung (der Bleisalpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich) mit einander mischen, so wird der grössere Theil des im ersten Augenblick entstandenen Bleichlorids sich nicht in der Lösung halten können, er wird sich ausscheiden und dadurch Veranlassung geben zur Entstehung einer neuen Menge Bleichlorids, bis das Gleichgewicht der Attractionskräfte zwischen den einzelnen Atomen hergestellt ist.

Das Bleiatom (Pb) ist aber zweiwerthig. Die Zusammensetzung des Bleisalpers muss schon eine andere sein als die des Silbersalpers. Denn im Silbersalper ist das einwerthige Atom Ag mit der einwerthigen Atomgruppe  $\text{NO}_3$  verbunden, die zwei Affinitäten des Pb bedürfen jedoch zu ihrer Sättigung zweier einwerthiger Atome oder Atomgruppen, also zweier  $\text{NO}_3$ . Der Bleisalper hat daher die Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Ebenso bedarf das Pb-Atom zweier Cl-Atome für seine beiden Affinitäten, Bleichlorid ist daher  $\text{PbCl}_2$ . Um je ein Molecül  $\text{PbCl}_2$  zu bilden, bedürfen wir je zweier Atome Cl, die wir nur in je zwei Molecülen Kochsalz  $\text{NaCl}$  vorfinden. Es werden daher stets je zwei Mol.  $\text{NaCl}$  mit einem Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in Wechselwirkung treten. In eine chemische Gleichung gefasst ist dieser Vorgang:



Ebenso wird eine Verbindung eines dreierwerthigen Atoms, welches zur Salpeterbildung dreier  $\text{NO}_3$  und zur Chloridbildung dreier Cl bedarf, mit drei Mol.  $\text{NaCl}$  in Wechselwirkung treten u. s. f. Auch hier gilt der Grundsatz, der schon mehrfach hervorgehoben worden ist: nur äquivalente Mengen können sich vertreten.

Gleichzeitig zeigen unsere Beispiele, dass Umsetzungen sichtbar werden, also auch für unser Auge statthaben, wenn eine der neu entstandenen Verbindungen in dem betreffenden Lösungsmittel unlöslich oder nur schwer löslich ist. Wenn daher, allgemein gefasst, zwei Verbindungen AB und CD in Lösung mit einander gemischt werden, so setzen sie sich stets um in AC und BD, wenn eine dieser neuen Verbindungen unlöslich ist.

Aber nicht nur die Unlöslichkeit einer Verbindung giebt Veranlassung zu ihrer Entstehung, sondern jede Art ihrer Ausscheidung aus der Flüssigkeit, z. B. als Gas, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. Wir wollen diese Art der Ausscheidung hier nicht weiter ausführen, werden aber im speciellen Theile Veranlassung finden, darauf zurückzukommen.

Alle Körper sind entweder fest oder flüssig oder gasförmig. Fest sind diejenigen Körper, deren Theilchen ohne Anwendung von Gewalt sich nicht verschieben lassen, flüssig diejenigen, deren Theilchen sich zwar schon durch ihre eigene Schwere verschieben, jedoch noch so viele An-

ziehungskraft gegen einander besitzen, dass sie ohne äussere Veranlassung sich nicht trennen. Gasförmig sind endlich diejenigen Körper, deren Theilchen sich gegenseitig abstossen, so dass sie jeden ihnen dargebotenen Raum erfüllen. Die drei Aggregatzustände sind durchaus nicht unveränderlich, sie hängen vielmehr von der Temperatur und dem Drucke ab. Das Wasser ist bekanntlich bei sehr niedriger Temperatur fest, bei sehr hoher gasförmig.

Die Temperatur, bei welcher ein fester Körper in den flüssigen Zustand übergeht (schmilzt), oder ein flüssiger Körper in den gasförmigen (siedet, destillirt), oder endlich ein fester Körper in den gasförmigen (sublimirt), ist sehr verschieden. Während das Eis schon bei  $0^{\circ}$  schmilzt, bedarf das Eisen der höchsten uns verfügbaren Temperatur, um zu schmelzen, und während manche Körper schon in der Handwärme sieden, bedürfen andere sehr hoher Hitze, oder können gar nicht in den Gaszustand übergeführt werden. Die Gase können sämmtlich durch starke Temperaturerniedrigung und starken Druck in Flüssigkeiten verwandelt werden; so wird das Ammoniakgas bei  $-40^{\circ}$  C. flüssig, aber auch bei  $16^{\circ}$ , wenn es dem Druck von 7 Atmosphären ausgesetzt wird. Die Gase können sogar bei sehr niedriger Temperatur fest werden. Meist genügt es, die durch starken Druck zu Flüssigkeiten comprimierten Gase von dem auf ihnen lastenden Druck zu befreien. Dadurch verdampft ein Theil so schnell, dass dem anderen Theil genügend Wärme entzogen wird, um ihn fest werden zu lassen. Beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand nämlich wird, wie wir aus der Physik wissen, sehr viel Wärme verbraucht. Diese Wärme muss der verdampfende Körper natürlich seiner Umgebung (in unserem Falle ein Theil dem anderen) entziehen, und so erhält man durch Opferung eines Theils der aus dem Gase entstandenen Flüssigkeit den Rest in fester Form.

Alle Gase können nur bis zu einer bestimmten Temperatur durch Druck in den flüssigen Zustand übergeführt werden. So lässt sich z. B. die Kohlensäure bei niedrigeren Temperaturen leicht zur Flüssigkeit comprimiren, nicht aber bei einer oberhalb  $31^{\circ}$  liegenden Temperatur. Sogar wenn wir flüssige Kohlensäure in einer geschlossenen Röhre auf  $31^{\circ}$  erwärmen, verschwindet nach vorhergehender Nebelbildung plötzlich die Flüssigkeit und verwandelt sich in Gas. Die Temperatur, bei welcher unter Druck der Ueber-

gang eines verflüssigten Gases in den gasförmigen Zustand stattfindet, nennt man den kritischen Temperaturpunkt oder absoluten Siedepunkt des Gases. Bei manchen Gasen, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff etc., liegt der absolute Siedepunkt sehr niedrig (unter  $-100^{\circ}$ ), so dass ihre Verflüssigung erst in neuester Zeit gelungen ist. Diese Gase wurden bis dahin als permanente Gase betrachtet.

Die Temperatur, bei welcher ein fester Körper in den flüssigen Zustand übergeht, heisst Schmelzpunkt, die Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit siedet, heisst Siedepunkt. Der Schmelzpunkt des Eises und der Siedepunkt des Wassers sind am Quecksilberthermometer gemessen mit  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  bezeichnet worden.

Eine bei verhältnissmässig niedriger Temperatur siedende Flüssigkeit heisst leicht flüchtig. Manche feste Körper gehen beim Erwärmen nur allmähig in den flüssigen Zustand über, sie werden erst weich, ehe sie flüssig werden.

Die festen Körper erscheinen meist von ebenen, nach bestimmten Gesetzen geordneten Flächen begrenzt, sie sind krystallisirt. Die Krystallform ist für jeden festen Körper eine charakteristische Eigenschaft.

Freilich kann das Aussehen zweier Krystalle derselben Form dadurch ein sehr verschiedenes sein, dass die gleichartigen Flächen nicht gleich gross ausgebildet sind, d. h. dass der Krystall nicht nach allen Seiten um gleich viel gewachsen ist; da dies aber von dem Zufluss an Stoff (wenn der Krystall z. B. in einer wässrigen Lösung sich vergrössert) abhängt, nicht von der chemischen Natur desselben, so ist diese Verschiedenheit unwesentlich. Dagegen ist die Neigung der Flächen zu einander, sind die Winkel, welche gleichartige Flächen mit einander bilden, an verschiedenen Krystallen derselben Substanz stets dieselben. Das Gesetzmässige des Zusammenhanges der verschiedenen Flächen eines Krystalls besteht nun in Folgendem:

Nimmt man drei beliebige Flächen desselben, denkt sie sich durch einen Punkt, Mittelpunkt  $O$  Fig. 6, gelegt, nennt die drei Durchschnittsrichtungen derselben die „Axen“ des Krystalls, wählt nun eine beliebig vierte Fläche (die Grundform), welche keiner dieser

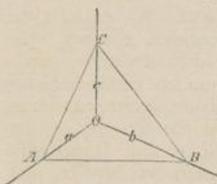


Fig. 6.

Axen parallel ist, also alle drei in den Punkten  $A, B, C$  durchschneidet, und bestimmt das Verhältniss  $OA:OB:OC = a:b:c$ ; so sind alle übrigen Flächen des Krystalls solche, deren entsprechendes Axenverhältniss  $a:b:c$  ein rationales Vielfaches von demjenigen der Grundform ist, z. B.  $2a:b:c$ , oder  $3a:2b:c$  etc. Es sind also alle Flächen nach diesem Gesetz möglich, deren Axenverhältnisse zu jenem ersten rational sind (die Gesamtheit derselben nennt man die Krystallreihe des betreffenden Stoffes), in der Wirklichkeit finden sich aber an den Krystallen fast nur solche, deren Verhältnisse durch die einfachsten rationalen Zahlen 1, 2, 3 dargestellt werden. Welche von den verschiedenen Flächen der Krystallreihe einer Substanz an einem einzelnen Krystall sich finden, hängt wiederum nicht von seiner chemischen Natur, sondern von den Umständen bei seiner Bildung ab. Hierdurch wird eine weitere Verschiedenheit im Aussehen der Krystalle einer und derselben Substanz bedingt. Es können also zwei Krystalle eines Körpers von ganz verschiedenen Flächen gebildet sein, welche sich aber durch rationale Verhältnisse auf dieselbe Grundform zurückführen lassen, derselben Krystallreihe angehören; auch dann sagen wir, die Krystallform sei die gleiche, und nur in diesem weiteren Sinne verstanden, ist sie eine charakteristische Eigenschaft eines jeden festen Körpers.

Die zahllosen Krystallformen kann man nun in bestimmte Abtheilungen ordnen nach ihrer Symmetrie, d. h. nach dem Vorhandensein von Ebenen, durch welche sie in zwei gleiche und entgegengesetzte Hälften zerschnitten werden können; eine solche Ebene nennt man eine Symmetrieebene, und je mehr solcher Ebenen ein Krystall hat, desto höher ist der Grad seiner Symmetrie. Nach dem Grade der Symmetrie unterscheidet man sechs Abtheilungen der Krystalle, Krystallsysteme genannt:

I. Reguläres oder tesserales System: Es enthält die Formen, welche nach drei aufeinander senkrechten Ebenen symmetrisch getheilt werden können, bei denen also die rechte Seite gleich der linken, die obere gleich der unteren, die vordere gleich der hinteren ist. Die Durchschnichtsrichtungen der drei Symmetrieebenen nennt man die drei „Hauptaxen“, und die Symmetrie der regulären Krystalle wird dadurch erhöht, dass diese drei Hauptaxen ganz gleichwerthig sind, d. h. beliebig vertauscht werden können,

ohne die Form zu ändern; es sind also diese Krystalle nach sechs Richtungen (oben, unten, vorn, hinten, rechts, links) ganz gleich ausgebildet. Beispiele: 1. Oktaëder, Fig. 7; die 6 Ecken sind alle gleich beschaffen, folglich kann man die drei Hauptaxen  $a, a, a$

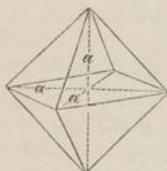


Fig. 7.

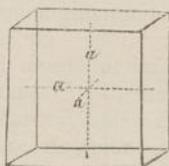


Fig. 8.

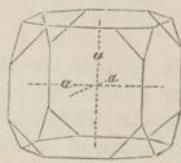


Fig. 9.

beliebig vertauschen, man hat immer dieselbe Form; 2. Würfel oder Hexaëder, Fig. 8, für welches ganz das Gleiche gilt; da diese beiden Formen derselben Krystallreihe angehören, können sie auch an demselben Krystall zusammen auftreten, die Combination beider, Fig. 9, zeigt dieselbe Symmetrie, wie die einzelnen Formen; 3. das Dodekaëder, Fig. 10.

II. Das tetragonale oder quadratische System: Auch hier sind drei auf einander senkrechte Symmetrieebenen vorhanden, aber nur zwei Axen  $a, a$ , „Nebenaxen“ genannt, sind beliebig vertauschbar, die dritte, die Hauptaxe  $c$ , welche man stets vertical stellt, hat einen anderen Werth, welcher für jede Substanz ein ganz

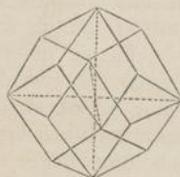


Fig. 10.

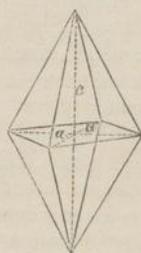


Fig. 11.



Fig. 12.

bestimmter ist. Beispiele: 1. Tetragonale Pyramide, Fig. 11; der horizontale Querschnitt ist ein Quadrat, also kann man die Nebenaxen  $a$  und  $a$  vertauschen ohne Aenderung, nicht aber  $c$  mit  $a$ ; 2. tetragonales Prisma, Fig. 12, zwei Paare paralleler Flächen, unter rechten Winkeln einander schneidend; da diese Form für sich allein den Raum nicht umschliesst, kann sie nur in Combination vorkommen.

III. Hexagonales System. Dieses Krystallsystem gleicht ganz dem vorigen, nur dass es statt einer Hauptaxe und zweier recht-

winkligen Nebenaxen, eine Hauptaxe und drei, sich unter  $60^\circ$  schneidende Nebenaxen besitzt; die Krystalle sind also symmetrisch zu halbiren durch eine horizontale Ebene und durch drei verticale, welche

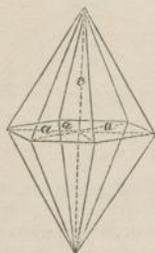


Fig. 13.

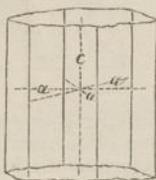


Fig. 14.

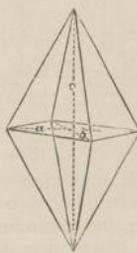


Fig. 15.

sich unter  $60^\circ$  schneiden. Beispiele: 1. Hexagonale Pyramide, Fig. 13; wenn man die drei Nebenaxen  $a, a, a$  mit einander vertauscht, d. h. die Pyramide um  $60^\circ$  dreht, bleibt sie stets sich selbst gleich; 2. hexagonales Prisma, Fig. 14.

IV. Rhombisches System. Die rhombischen Krystalle können, wie die regulären, durch drei, auf einander senkrechte Ebenen symmetrisch halbirt werden, die Durchschnittsrichtungen derselben, die drei Axen, sind aber nicht beliebig vertauschbar. Beispiele: 1. Rhombische Pyramide, Fig. 15; die drei Axen  $a, b, c$  sind von ungleicher Länge; 2. rhombisches Prisma, Fig. 16; da  $a$  und  $b$  ungleich sind, so können die Winkel nicht rechte sein, sondern zwei Kanten sind stumpf, zwei scharf (supplementär).

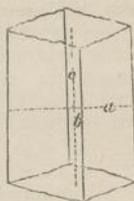


Fig. 16.

V. Monoklines oder monosymmetrisches System. Die hierher gehörigen Krystalle haben nur eine Symmetrieebene; man stellt diese vertical, auf den Beobachter zu gerichtet, und nennt zwei beliebige, in derselben liegende Kantenrichtungen die Axen  $a$  und  $c$ , von denen die letztere vertical, folglich die erstere schief gestellt wird;  $b$  ist dann horizontal und senkrecht zur Symmetrieebene. Beispiel: Krystallform des Gypses, Fig. 17,  $b$  ist die Symmetrieebene (eine ihr parallele Ebene durch die Mitte des Krystalls theilt diesen in zwei gleiche Hälften),  $pp$  ist ein Prisma, dessen Kanten die verticale Axe  $c$  bestimmen,  $oo$  ist eine Hemipyramide, d. h. ein Prisma, welches die Axen  $a$  und  $c$  schief durchschneidet.

VI. Triklines oder asymmetrisches System. Die Krystalle haben keine Symmetrieebene, es ist also weder die obere Seite gleich der unteren, noch die rechte gleich der linken, u. s. w.; sie stellen den oben auseinander gesetzten allgemeinen Fall dar. Beispiel: Krystallform des Kupfervitriols, Fig. 18.

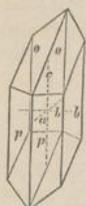


Fig. 17.

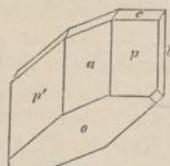


Fig. 18.

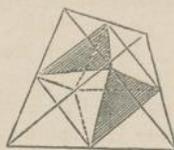


Fig. 19.

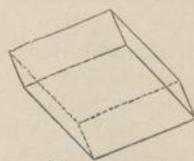


Fig. 20.

Manche Stoffe krystallisiren in Formen, welche zwar einem der genannten sechs Systeme angehören, aber nur die Hälfte der Flächen zeigen, welche nach der Symmetrie den Formen zukommen müssten. Diese gesetzmässige Erscheinung nennt man Hemiëdrie. Als Beispiel einer hemiëdrischen Form des regulären Systems diene Fig. 19, das Tetraëder, dessen Entstehung aus vier abwechselnden Flächen des Oktaëders durch diese Fig. erläutert wird. Besonders häufig finden sich hemiëdrisch krystallisirende Substanzen des hexagonalen Systems; das wichtigste Beispiel der hierher gehörigen Formen ist das Rhomboëder, Fig. 20, dessen drei oben, und ebenso viel unten, in eine Ecke zusammenlaufende Kanten gleiche Winkel haben.

Körper mit ähnlicher Zusammensetzung haben ähnliche Krystallform, sie heissen dann gleichgestaltet, isomorph. Manche Körper krystallisiren in zwei Formen, sie sind dimorph. Körper, welche gar nicht krystallisiren, sind amorph. Wenn bei einem Körper die einzelnen Krystalle klein und ineinander geschoben, wenig ausgebildet sind, so ist der Körper nicht krystallisirt, sondern krystallinisch.

### Nomenclatur.

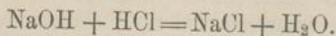
Die überwältigende Zahl von Verbindungen hat die Chemiker schon früh veranlasst, eine systematische Bezeichnungsweise derselben einzuführen. Man bildet in sehr vielen Fällen den Namen einer Verbindung durch Aneinanderfügung der Namen ihrer Bestandtheile. So heisst Kochsalz auch Chlornatrium, Silberchlorid auch Chlorsilber, eine Verbindung von Schwefel und Kalium heisst Schwefelkalium, und schon früh haben wir eine Reihe von Verbindungen kennen gelernt, deren Namen auf diese Weise gebildet worden sind: Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff etc. Aber abgesehen davon, dass nur Verbindungen zweier Elemente in besagter Weise kurz bezeichnet werden können, hat man die Namen der am häufigsten vorkommenden, und daher wichtigsten Klasse von Verbindungen, der Sauer-

stoffverbindungen, nicht so gebildet. Man hat vielmehr vom lateinischen Namen des Sauerstoffs, Oxygenium, ausgehend, die Verbindungen, welche ausser dem Sauerstoff nur ein Element enthalten, Oxyde genannt, z. B. Kupferoxyd  $\text{CuO}$ , Silberoxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$  etc. Dem entsprechend hat man die Chlorverbindungen der Elemente Chloride, die Schwefelverbindungen Sulfide genannt, z. B.  $\text{AgCl}$  Silberchlorid,  $\text{CuCl}_2$  Kupferchlorid, ferner Eisensulfid, Natriumsulfid etc. Die Bromverbindungen heissen natürlich Bromide, die Jodverbindungen Jodide. Wo Sauerstoff, Chlor oder Schwefel zwei Verbindungen mit demselben Elemente bilden, nennt man diejenige Verbindung, welche auf eine gleiche Menge des einen Bestandtheils die geringere Menge Sauerstoff, Chlor oder Schwefel enthält, Oxydul, Chlorür, Sulfür, die andere Oxyd u. s. w. Das Kupfer ( $\text{Cu}$ ) z. B. bildet zwei Sauerstoffverbindungen,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ , die erstere heisst Kupferoxydul, die zweite Kupferoxyd; ebenso bildet es zwei Chlorverbindungen,  $\text{CuCl}$  oder  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CuCl}_2$ , die erstere heisst Kupferchlorür, die andere Kupferchlorid, endlich zwei Schwefelverbindungen,  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{CuS}$ , Kupfersulfür und Kupfersulfid. Wir werden bald noch eine weitere Bezeichnungsweise kennen lernen, in den Fällen nämlich, wo zwischen Sauerstoff und einem anderen Elemente mehr als zwei Verbindungen existiren, müssen aber zum Verständniss manches vorausschicken.

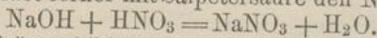
Es giebt eine Klasse von Körpern, welche, wenn sie in Wasser löslich sind, sauer schmecken, welche ausserdem den blauen Farbstoff des Lakmus roth färben, sie werden Säuren genannt. Wir haben schon längst die Salzsäure als einen solchen Körper kennen gelernt. Auch die der Salzsäure nahe verwandten Verbindungen zwischen Brom und Wasserstoff und zwischen Jod und Wasserstoff sind Säuren, sie heissen darum beide Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, und auch die Salzsäure hat nach ihrer Zusammensetzung gewöhnlich den Namen Chlorwasserstoffsäure. Die meisten Säuren enthalten Sauerstoff und bestehen dann aus wenigstens drei Elementen. Alle enthalten Wasserstoff. Der Wasserstoff der Säuren ist fast stets mit dem Sauerstoff verbunden, also als  $\text{OH}$  in ihnen enthalten, als Wasserrest, Hydroxyl. So bildet der Stickstoff eine Säure  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{NO}_2(\text{OH})$ , die uns schon bekannte Salpetersäure, der Schwefel bildet eine Säure

$\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ , die Schwefelsäure. Der Schwefel bildet aber auch mit Sauerstoff und Wasserstoff eine zweite Säure, welche ein Atom Sauerstoff weniger enthält als die Schwefelsäure, also  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , diese heisst schweflige Säure. Man bezeichnet also, wenn ein Element sich in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff verbindet und Säuren bildet, die sauerstoffreichere (und gew. beständigere) als Säure, die sauerstoffärmere als -ige Säure. Ist dasselbe Element, z. B. Schwefel, noch im Stande, eine sauerstoffärmere Säure zu liefern, als die schweflige Säure, so heisst diese Unterschweflige Säure. Bildet das Element eine noch sauerstoffreichere Säure als die eigentliche Säure, so erhält diese die Vorsilbe Ueber oder Hyper. Endlich können wir uns denken, es existirte zwischen der schwefligen Säure und der Schwefelsäure eine Säure, deren Sauerstoffgehalt zwischen dem jener beiden ist, diese würde dann Unterschweifelsäure heissen.

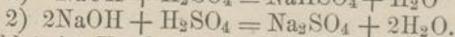
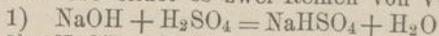
Den Säuren entgegengesetzt ist eine andere Klasse von Verbindungen, deren Geschmack gewöhnlich laugenhaft ist, welche die blaue Lakmüsfarbe unverändert lassen, dagegen die durch Säuren roth gefärbte wieder in blau verwandeln. Diese Verbindungen enthalten allesammt Sauerstoff und Wasserstoff, und zwar gewöhnlich beide nur als OH. So bildet das einwerthige Natrium die Verbindung  $\text{NaOH}$ , das zweiwerthige Kupfer die Verbindung  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  u. s. f. Sie heissen gewöhnlich Hydrate, z. B. Natriumhydrat, Kupferhydrat. Diese Verbindungen setzen sich mit den Säuren zu Verbindungen um, denen die Eigenschaft blaues Lakmuspapier roth zu färben, oder rothgefärbtes wieder blau zu färben, abgeht. Sie heissen Salze. Das Salz par excellence, das Kochsalz, entsteht z. B. beim Mischen von Chlorwasserstoffsäurelösung mit Natriumhydratlösung. Zugleich entsteht dann Wasser:



Das  $\text{NaOH}$  bildet ferner mit Salpetersäure den Natronsalpeter:



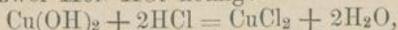
Mit Schwefelsäure bildet es zwei Reihen von Verbindungen



Ferner bildet das Kupferhydrat mit Chlorwasserstoffsäure die

Basen //

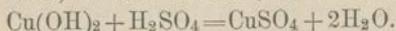
Verbindung  $\text{CuCl}_2$ , Kupferchlorid; es sind jedoch zu dessen Entstehung zwei Mol.  $\text{HCl}$  nöthig:



ebenso mit Salpetersäure, ebenfalls mit zwei Moleculen, den Kupfersalpeter:



mit Schwefelsäure, einem Molecul, die Verbindung  $\text{CuSO}_4$ :

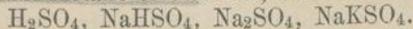


Man hat diese mit den Säuren Salze bildenden Verbindungen Basen (von Basis, die Grundlage zu den Salzen) genannt.

Also: Säuren und Basen vereinigen sich unter Austritt von Wasser zu Salzen.

Wir können die Salze aber auch von einem anderen Gesichtspunkt aus betrachten. Vergleichen wir die Salpetersäure mit den uns bekannten Salpetern:

$\text{HNO}_3$ ;  $\text{KNO}_3$ ;  $\text{NaNO}_3$ ;  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , so ersehen wir leicht, dass die Salze der Salpetersäure dadurch entstanden sind, dass der Wasserstoff derselben durch die Elemente K, Na, Ag, Cu, Pb ersetzt ist, dem Wasserstoff ist ein anderes Element substituirt. Wir finden aber auch, dass diese Substitution für Wasserstoff nur durch Metalle geschieht (Silber, Blei, Kupfer, Kalium, Natrium). Ein Salz entsteht also durch Substitution der äquivalenten Menge eines Metalles für den Wasserstoff der Säure. Enthält die Säure nur ein Atom H, so tritt ein Atom eines einwerthigen Metalles, ein halbes Atom eines zweiwerthigen Metalles, ein drittel Atom eines dreiverthigen Metalles an seine Stelle, d. h. es verbindet sich ein Atom eines einwerthigen Metalles mit einem solchen Säurerest (z. B.  $\text{NO}_3$ ), ein Atom eines zweiwerthigen Metalles mit zwei, und ein Atom eines dreiverthigen Metalles mit drei solchen Säureresten. Der Säurerest ist natürlich einwerthig. Enthält die Säure zwei Atome H, so kann sowohl ein H durch die äquivalente Menge eines Metalles vertreten, als auch beide H durch ein oder auch zwei Metalle ersetzt sein, z. B. in der Schwefelsäure:



Die erste Reihe von Salzen (mit einem ersetzten H) heissen saure oder primäre Salze, die zweite Reihe neutrale oder sekundäre Salze. Der Säurerest ist zweiwerthig.

In gleicher Weise giebt es Säuren mit drei Atomen H, z. B. Phosphorsäure  $H_3PO_4$ , in denen alle drei H nach einander durch Metalle vertreten werden können, z. B.  $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $Na_3PO_4$ . Das erste ist ein primäres, das zweite ein secundäres, das dritte ein tertiäres Salz der Phosphorsäure.

Man nennt nun die Salze der Salpetersäure Nitate, die Salze der Schwefelsäure Sulfate, die Salze der Phosphorsäure Phosphate, z. B. Natriumnitrat  $NaNO_3$ , Kupfersulfat  $CuSO_4$ , primäres Kaliumsulfat  $KHSO_4$ , secundäres Natriumsulfat  $Na_2SO_3$ , primäres Natriumphosphat  $NaH_2PO_4$ , secundäres Kaliumphosphat  $K_2HPO_4$  etc. Die Bezeichnung geschieht also durch Anhängung der Endsilbe at.

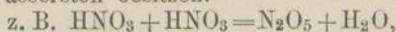
Das Chlor bildet mit Sauerstoff und Wasserstoff eine ganze Reihe von Säuren, die natürlich nicht Chloride genannt werden, z. B.  $HClO$  unterchlorige Säure;  $HClO_2$  chlorige Säure;  $HClO_3$  Chlorsäure;  $HClO_4$  Ueberchlorsäure. Die Salze der Chlorsäure heissen Chlorate, z. B.  $KClO_3$  Kaliumchlorat.

Die Salze der schwefligen Säure  $H_2SO_3$  heissen Sulfite, die der chlorigen Säure Chlorite: z. B.  $NaHSO_3$  saures oder primäres Natriumsulfit;  $K_2SO_3$  neutrales oder secundäres Kaliumsulfit;  $NaClO_2$  Natriumchlorit. Die Sulfite und Chlorite sind wohl zu unterscheiden von den Sulfiden und Chloriden. Die Salze der unterschweifigen, unterchlorigen und ähnlicher Säuren heissen Hypo-sulfite, Hypochlorite, z. B. Natriumhyposulfite; Salze der Unterschweifelsäure heissen Hyposulfate, endlich Salze der Ueberchlorsäure Hyperchlorate. Es versteht sich von selbst, dass die Salze ähnlich genannter Säuren in ähnlicher Weise ihre Namen bilden, dass z. B. die Salze der unterphosphorigen Säure Hypophosphite, Salze der phosphorigen Säure Phosphite heissen.

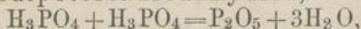
Man sagt aber auch schwefelsaures Natrium, salpetersaures Silber, chlorsaures Kalium, phosphorigsaures Blei, unterchlorigsaures Natrium u. s. w. u. s. w.

Wie eine Basis und eine Säure aneinander treten können, um unter Wasseraustritt ein Salz zu erzeugen, so können auch zwei Säuremoleküle aneinander treten, um unter Wasseraustritt eine neue Verbindung zu liefern. Diese Verbindungen heissen Anhydride, hie und da werden sie auch nicht ganz

richtig als wasserfreie Säuren bezeichnet. Sie sind aber durchaus keine Säuren, weil sie keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff besitzen:

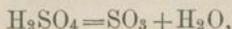


$\text{N}_2\text{O}_5$  heisst Salpetersäureanhydrid;



$\text{P}_2\text{O}_5$  heisst Phosphorsäureanhydrid.

Bei Säuren, welche zwei H enthalten, tritt schon aus einem Mol. der Säure ein  $\text{H}_2\text{O}$  aus, um das Anhydrid zu liefern:



$\text{SO}_3$  ist Schwefelsäureanhydrid.

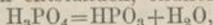
Man sieht leicht, dass bei Säuren mit mehr als einem H im Molecül durch Wasseraustritt Körper entstehen können, welche zwischen den Säuren und deren Anhydriden stehen, z. B.



Hier ist aus zwei Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ausgetreten und eine neue Säure aus der Schwefelsäure gebildet worden; ferner

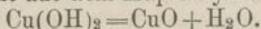


$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , ist ebenfalls durch Austritt von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus zwei Phosphorsäuremolecülen entstanden, endlich



wo eine dritte Phosphorsäure aus der gewöhnlichen durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt aus einem Mol. entstanden ist. Diese Säuren werden gewöhnlich als anhydrische Säuren bezeichnet, wir werden sie im speciellen Theil näher kennen lernen.

Wie die Säuren können auch die Basen unter Wasserabspaltung sich in Anhydride verwandeln. Diese Anhydride werden jedoch nicht als Anhydride bezeichnet, sondern als Oxyde. So entsteht aus dem Kupferhydrat das Kupferoxyd:



Wenn ein Element zwei Oxydreihen bildet, heisst die sauerstoffärmere Oxydul, die sauerstoffreichere Oxyd, wie wir bereits auf Seite 47 kennen gelernt haben. Die basischen Elemente bilden jedoch zuweilen noch Sauerstoffverbindungen, denen kein Salze bildendes Hydrat entspricht. So bildet das Blei z. B. eine Verbindung mit zwei Atomen Sauerstoff,  $\text{PbO}_2$ , welchem nicht nur kein Hydrat entspricht, sondern dem auch jede basische Eigenschaft abgeht. Man nennt es Bleihyperoxyd oder Bleisuperoxyd. Solche Körper, welche weder basische, noch saure Eigenschaften besitzen, nennt man indifferente Stoffe.

Wie die Säuren mit mehr als einem Atom Wasserstoff verschiedene Reihen von Salzen zu liefern vermögen, die man als saure und neutrale (primäre, secundäre, tertiäre) von einander unterscheidet, so sind auch manche Basen, welche mehr als ein Hydroxyl enthalten, im Stande, einen Theil ihrer Hydroxyle durch Säurereste vertreten zu lassen, z. B. kann aus  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ein Nitrat  $\text{Pb}(\text{NO}_3)(\text{OH})$  erhalten werden. Solche Salze nennt man basische Salze, das erwähnte Bleinitrat ist ein basisches Bleinitrat.

Näheres darüber ist in der Einleitung zu den Metallen mitgetheilt.

#### Classification der Elemente.

Bei der Beschreibung der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen wird man natürlich die in ihren Eigenschaften sich nahe stehenden Elemente neben einander abhandeln. Aber ein streng wissenschaftliches System in der Theilung und Aufeinanderfolge solcher Elementgruppen hat noch nicht eingeführt werden können und wird wahrscheinlich nie eingeführt werden, weil die Natur eine scharfe Trennung, wie wir sie für Aufstellung eines Systems brauchen, nicht kennt, sondern überall Uebergänge und Anknüpfungen zwischen den verschiedensten Gruppen zeigt.

Man theilt jetzt fast allgemein die grosse Zahl der Elemente in zwei Hauptklassen, in Metalle und Nichtmetalle oder Metalloide, und bezeichnet mit der ersteren vorzüglich Basen bildende Elemente, mit der zweiten vorzüglich Säuren bildende, doch werden wir bald sehen, dass diese Unterscheidung eine unzureichende ist, wir werden unter den Nichtmetallen Elemente antreffen, welche im täglichen Leben allgemein als Metalle betrachtet werden, jedoch wegen ihrer Analogie mit anderen Elementen unter den Metalloiden beschrieben werden müssen. Innerhalb dieser beiden grossen Klassen wollen wir die einzelnen Elemente nach ihrer Valenz gruppieren.

#### A. Nichtmetalle.

##### a. Einwerthige Elemente.

	1. Wasserstoff	H=1		
2. Chlor	Cl = 35.5	4. Jod	J = 127	
3. Brom	Br = 80	5. Fluor	F = 19	

## b. Zweiwertige Elemente.

6. Sauerstoff	O = 16	8. Selen	Se = 79
7. Schwefel	S = 32	9. Tellur	Te = 128

## c. Dreiwertige (und fünfwerthige) Elemente.

10. Stickstoff	N = 14	15. Tantal	Ta = 182
11. Phosphor	P = 31	16. Niob	Nb = 94
12. Arsen	As = 75	17. Vanadin	Vd = 51.5
13. Antimon	Sb = 122	18. Bor	B = 11
14. Wismuth	Bi = 208		

## d. Vierwerthige Elemente.

19. Kohlenstoff	C = 12	22. Titan	Ti = 50
20. Silicium	Si = 28	23. Zirkon	Zr = 89.6
21. Zinn	Sn = 118	24. Thorium	Th = 231

## B. Metalle.

## A. Einwerthige Elemente.

25. Kalium	K = 39.1	28. Cäsium	Cs = 133
26. Natrium	Na = 23	29. Rubidium	Rb = 85.4
27. Lithium	Li = 7	30. Silber	Ag = 108

## b. I. Zweiwertige Elemente.

31. Calcium	Ca = 40	36. Cadmium	Cd = 112
32. Strontium	Sr = 87.5	37. Beryllium	Be = 9.4
33. Barium	Ba = 137	38. Blei	Pb = 207
34. Magnesium	Mg = 24	39. Kupfer	Cu = 63.5
35. Zink	Zn = 65	40. Quecksilber	Hg = 200

## b. II. Zwei- und vierwerthige Elemente, welche an diese Gruppe sich anschliessen.

41. Eisen	Fe = 56	44. Chrom	Cr = 52
42. Aluminium	Al = 27.5	45. Kobalt	Co = 59
43. Mangan	Mn = 55	46. Nickel	Ni = 59

## c. Dreiwertige Elemente.

47. Indium	In = 113.4	49. Gold	Au = 197
48. Thallium	Tl = 204	50. Cer	Ce = 138

51. Lanthan	La = 139	55. Scandium	Sc = 44
52. Didym	Di = 146.5	56. Ytterbium	Yb = 173
53. Yttrium	Y = 89.5	57. Gallium	Ga = 69.8
54. Erbium	Er = 166		

## d. Vierwerthige Elemente.

58. Platin	Pt = 198	61. Rhodium	Rh = 104.4
59. Palladium	Pd = 106.6	62. Osmium	Os = 199
60. Iridium	Ir = 198	63. Ruthenium	Ru = 104.4

## e. Sechswerthige Elemente.

64. Wolfram	W = 184	66. Uran	U = 240
65. Molybdän	Mo = 92		

Es sei hier nochmals hervorgehoben, dass die meisten Elemente mit verschiedenen Valenzen begabt sind, dass sie also in mehreren dieser Gruppen hätten aufgezählt werden müssen. Um nicht zu verwirren, möge der Wechsel der Valenz bei den einzelnen Elementen in der Specialbeschreibung hervorgehoben werden.

Hier sind die Gruppen nur dann schon als verschiedenwerthig aufgeführt, wenn sie zwei gleich stabile Reihen von Verbindungen, in denen sie ihre verschiedene Valenz documentiren, bilden.

## Specieller Theil. Metalloide.

### Wasserstoff H.

Atomgewicht 1. Moleculargewicht 2.

Wasserstoff (oder Hydrogenium) kommt in der Natur in freiem Zustande nur in ausserordentlich geringer Menge\*), aber in Verbindung mit anderen Elementen in unendlichen Quantitäten vor. So vor Allem mit Sauerstoff, mit welchem vereint er das Wasser bildet, ferner als wesentlicher Bestandtheil vieler Mineralien und aller pflanzlichen und thierischen Stoffe.

Eine Methode zur Darstellung des Wasserstoffs haben wir bereits in der Elektrolyse des Wassers kennen gelernt. Es giebt aber noch verschiedene andere Methoden, welche hier kurz erwähnt werden sollen. Einige Metalle, z. B. Kalium (K) oder Natrium (Na), besitzen eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass sie aus dem Wasser Wasserstoff zu verdrängen vermögen, um sich an seine Stelle zu lagern. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so beginnt es sofort mit grösster Lebhaftigkeit auf der Oberfläche des Wassers zu rotiren, indem es fortwährend kleine Gasblasen um sich herum erzeugt. Dabei entwickelt es eine so grosse Hitze, dass es selbst und der entstehende Wasserstoff nach sehr kurzer Frist sich entzünden und mit violettem Lichte brennen. (Die Farbe des Lichts rührt vom Kalium her.) Nach einiger Zeit ist das Kaliumkugelchen vollständig verschwunden. Die chemische Action, welche stattgefunden hat, lässt sich in der Gleichung ausdrücken:



Man hat ihn in vulkanischen Gasen, in manchen Meteorsteinen und zuweilen als Bestandtheil der Darmgase verschiedener Thiere aufgefunden.

Ein Mol. Kalium zersetzt zwei Mol. Wasser, indem es ein Mol. Wasserstoff frei macht und zwei Mol. Kaliumhydrat bildet.

Wenn unsere chemische Gleichung nur ausdrücken soll, nach welcher Richtung und in welchem Atomverhältniss die Körper auf einander wirken, so können wir sie auch schreiben



dürfen aber dabei nicht vergessen, dass weder ein Atom K, noch ein Atom H in freiem Zustande existiren, sondern nur mit einem anderen Atom zum Molecül vereint. Der Einfachheit wegen werden wir unsere Gleichungen später stets in letzterer Form schreiben.

Das Kaliumhydrat löst sich in dem grossen Ueberschuss des angewendeten Wassers auf.

Minder heftig als das Kalium wirkt das Natrium, aber in gleicher Richtung:

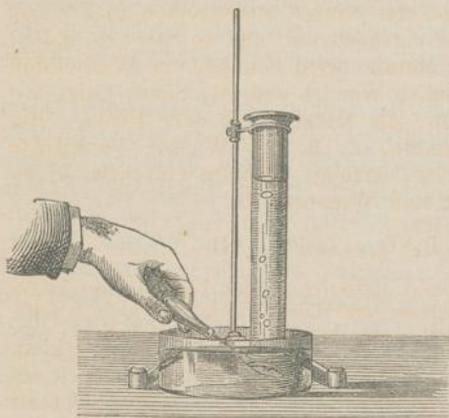
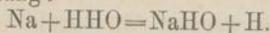


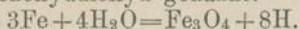
Fig. 21.

Ein Stückchen Natrium auf Wasser geworfen, schmilzt zwar auch, ballt sich zur Kugel zusammen und geräth in heftige Rotirung, bringt jedoch, wenn seine Bewegung auf dem Wasser nicht gehemmt wird, keine so starke Erhitzung hervor, dass es sich und den Wasserstoff entzündet. Wenn man daher das Natrium mit einem kleinen löffelförmig

gebogenen Drahtnetz, an welchem sich eine Handhabe befindet, unter die Oberfläche des Wassers drückt und einen mit Wasser gefüllten Cylinder darüber stülpt, so steigt der Wasserstoff in dem Cylinder in die Höhe und sammelt sich dort an (Fig. 21).

Wie das Kalium und Natrium bei gewöhnlicher Temperatur, so wirken einige andere Metalle in der Rothgluth

zersetzend auf das Wasser ein, indem sie mit dem Sauerstoff desselben sich verbinden und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Zu ihnen gehört namentlich das Eisen. Leitet man Wasserdampf durch eine hellrothglühende Röhre, welche mit eisernen Drahtnägeln gefüllt ist, so erhält man Wasserstoff in grossen Mengen, den man bequem auffangen kann. Das Eisen verwandelt sich dabei in eine eigenthümliche Verbindung  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Eisenoxyduloxyd genannt:



Die erwähnten Methoden aber, welche auf Zersetzung des Wassers beruhen, werden zur Darstellung grösserer Mengen Wasserstoffs nicht benutzt, dagegen eine, welche auf der Zersetzung von Säuren beruht. Alle Säuren enthalten ja Wasserstoff, und dieser Wasserstoff kann leicht durch Metalle ersetzt werden. Die meisten Metalle sind in Stande, den Wasserstoff der Säuren auszutreiben, in Freiheit zu setzen, seine Stelle einzunehmen, und so Salze zu bilden. Diese Eigenschaft der Metalle wird benutzt, um Wasserstoff darzustellen. Gewöhnlich wendet man als Säure Salzsäure oder Schwefelsäure an, als Metall Zink oder Eisen. Ein Stück Zink in verdünnte, d. h. mit Wasser vermischte Schwefelsäure geworfen, erzeugt lebhafte Gasentwicklung es entsteht Zinksulfat und Wasserstoff:



Der einfachste Apparat, dessen man sich bedient, besteht aus einer Flasche mit ziemlich weitem Halse, welche mit kleinen Zinkstücken beschickt und mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen wird. Durch die eine Oeffnung des Korkes geht eine bis fast an den Boden reichende, oben in einen Trichter endende Röhre (Trichterröhre), durch die andere Oeffnung ein rechtwinklig gebogenes, dicht unter dem Kork abgeschnittenes Rohr. Man giesst durch die Trichterröhre so lange kalte verdünnte Schwefelsäure ein, bis diese die untere Oeffnung der Trichterröhre verschliesst. Der sich sofort entwickelnde Wasserstoff entweicht durch die zweite Röhre und kann von dort beliebig weiter geleitet werden.

Der Wasserstoff entsteht auch bei der Zersetzung organischer Verbindungen in sehr hoher Temperatur, also auch bei der Darstellung des Leuchtgases, und ist ein dem Volumen nach sehr wesentlicher Bestandtheil desselben.

Der Wasserstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas. Ein Liter wiegt bei  $0^\circ \text{C}$ . und 760 M. Druck 0.0896 Gr.

Er ist der leichteste Körper, den wir kennen, 14.44 mal leichter als Luft. Daher steigt er in der Luft sehr schnell in die Höhe. Wenn ein mit Wasserstoffgas gefüllter Cylinder offen hingestellt wird, mit der Mündung nach oben, so ist in wenigen Secunden keine Spur Wasserstoff im Cylinder mehr enthalten. Dagegen hält sich der Wasserstoff in einem umgekehrt aufgestellten Cylinder (Mündung nach unten) längere Zeit. Er kann auch aus einem Gefäss in ein anderes gegossen werden, aber entgegengesetzt wie eine Flüssigkeit gegossen wird, nämlich nach aufwärts. Wegen seiner Leichtigkeit benutzte man ihn früher zur Füllung der Luftballons.

Der Wasserstoff kann die Verbrennung und den Lebensprocess nicht unterhalten. Eine Kerze, in Wasserstoff getaucht, erlischt. Ebenso stirbt jedes Thier, das in Wasserstoffgas gebracht wird. Dagegen ist er selbst brennbar und leicht entzündlich, und brennt mit kaum leuchtender, bläulicher Flamme. Das Product seiner Verbrennung ist Wasser, welches als feiner Thau sich auf einen in die Flamme gehaltenen kalten Körper absetzt. (Es ist daher nur der in der Luft vorhandene Sauerstoff, welcher die Brennbarkeit des Wasserstoffs bewirkt.) Senkt man über eine kleine Wasserstoffflamme eine an beiden Seiten offene weite Glasröhre, so entsteht durch die Vibration der Luft in der Röhre ein Ton (chemische Harmonika). Der Wasserstoff entzündet sich nicht nur an brennenden Körpern, sondern auch bei Berührung mit porösem Platin, sog. Platinschwamm, und man hat vor Benutzung der Streichhölzchen diese Eigenschaft zur Herstellung eines Feuerzeugs verwendet (Döbereiner'sche Zündmaschine).

Ein Gemisch von Wasserstoff und Luft angezündet, verbrennt unter heftiger Explosion, welche noch heftiger ist, wenn statt mit Luft der Wasserstoff mit Sauerstoff gemengt wird (und zwar mit seinem halben Volum, also in dem Verhältniss, wie beide Elemente Wasser bilden). Dieses Gemenge heisst Knallgas. Die Wasserstoffflamme besitzt, wenn sie auch kaum leuchtend ist, eine ausserordentlich hohe Temperatur, die noch gesteigert werden kann, wenn man in die Flamme Sauerstoff treten lässt. Eine solche mit Sauerstoff gespeiste Wasserstoffflamme heisst Knallgasflamme. In ihr schmilzt mit Leichtigkeit das sonst in keiner Weise schmelzbare Platin. Richtet man die Knallgasflamme auf die Spitze eines Kegels von gebranntem Kalk, so wird der Kegel weissglühend und leuchtet

mit sehr intensivem Licht. Man benutzt dieses Licht zum Leuchten auf weite Entfernungen hin, auf Leuchthürmen etc. Es heisst Drummond's Kalklicht.

Der Wasserstoff ist, wenn er auch das Leben der Thiere nicht zu unterhalten vermag, doch nicht giftig. Mit der nöthigen Menge Sauerstoff vermischt, kann er ohne Nachtheil eingeathmet werden. In Wasser ist er in geringer Menge löslich: 1000 Volume Wasser lösen, absorbiren, bei gew. Temp. 19 Vol. H. Aber auch von manchen Metallen wird er absorbirt, namentlich vom Palladium.

Wird als negative Electrode eines Wasserzersetzung-Apparates ein Palladiumblech benutzt, so entwickelt sich beim Schliessen des galvanischen Stromes kein Wasserstoff, sondern es wird dieser vollständig vom Palladium absorbirt. So kann Palladium mehr als sein 900faches Volum an H aufnehmen, ohne sein metallisches Aussehen und seine metallischen Eigenschaften (Leitungsvermögen für Wärme und Electricität, Zähigkeit etc.) zu verlieren, während es sich dabei sehr stark ausdehnt. Aus dieser eigenthümlichen Verdichtung des Wasserstoffs, in welcher derselbe in festem Zustande sich befinden muss, hat man sein spec. Gew. zu 0.62 (Wasser=1) berechnet. Beim Erhitzen des Palladium-Wasserstoffs entweicht der Wasserstoff wieder gasförmig.

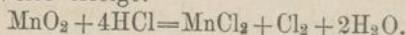
Das Atomgewicht des Wasserstoffs wird jetzt allgemein als Einheit angenommen, sein Moleculargewicht ist dann =2. Durch einen Druck von 650 Atmosphären und gleichzeitige Abkühlung auf  $-140^{\circ}$  kann er zu einer stahlblauen Flüssigkeit condensirt werden, die bei Aufhebung des Drucks durch die schnelle Verdampfung eine so grosse Temperaturerniedrigung erzeugt, dass ein Theil erstarrt. Wegen der Kleinheit seiner Molecüle diffundirt er leichter als alle anderen Gase durch poröse Körper, wie thierische Membranen, Gipsplatten etc. hindurch. Er ist 1766 von Cavendish als eigenthümliches Gas, (brennbare Luft) erkannt worden.

### Chlor Cl.

Atomgewicht 35.5. Moleculargewicht 71.

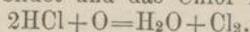
Das Chlor kommt in freiem Zustande in der Natur nicht vor, dagegen ist es sehr verbreitet in Verbindung mit Metallen, namentlich mit Natrium, als Kochsalz.

Zur Darstellung des Chlors erwärmt man das in der Natur vorkommende Mineral Braunstein, Mangansuper-oxid,  $MnO_2$ , mit Salzsäure, oder eine Mischung von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure. In beiden Fällen wirkt Salzsäure auf den Braunstein, indem Manganchlorür  $MnCl_2$  und freies Chlor  $Cl_2$  entstehen, so dass die Zersetzung in folgender Weise erfolgt:



Das Chlor kann nur über warmem Wasser aufgefangen werden, nicht über Quecksilber, weil es sich mit demselben verbindet.

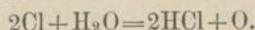
Das Chlor entsteht auch, wenn Salzsäuregas mit Luft gemengt, durch eine auf etwa  $300^\circ$  erhitzte Röhre geleitet wird, in welcher sich Kupfersulfat befindet. In der Luft ist Sauerstoff vorhanden, welcher mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser bildet und das Chlor in Freiheit setzt:



Das Chlor ist ein gelbgrünes Gas ( $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$  heisst gelbgrün), von heftigem, erstickendem Geruch. Selbst in verdünntem Zustande eingeathmet, reizt es zu heftigem Husten. Es unterhält nicht die Verbrennung und ist selbst nicht brennbar. Da es 35.5 mal so schwer als Wasserstoff ist, ist es 2.45 mal so schwer als Luft, kann daher wie eine Flüssigkeit aus einem Gefässe in ein anderes gegossen werden. Wegen seiner specifischen Schwere kann man auch Gefässe mit ihm auf die Weise füllen, dass man das Zuleitungsrohr bis auf den Boden des Gefässes gehen lässt. Das zuerst hervorströmende Chlor fliesst über den Boden hin und verdrängt die Luft. Bei weiterem Zutritt des Chlors füllt es allmählig das ganze Gefäss, indem es die Luft vollständig austreibt.

Bei  $-40^\circ C$  oder durch einen Druck von 10 Atmosphären bei  $15^\circ$  verdichtet sich das Chlor zu einer grün-gelben Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und nicht damit mischbar ist. Wasser von  $10^\circ$  absorbiert sein  $2\frac{3}{4}$ faches Volum Chlorgas und färbt sich dadurch grünlich. Diese Lösung von Chlor, die man durch Einleiten von Chlorgas in Wasser von gewöhnlicher Temperatur erhält, heisst Chlorwasser, *Aqua chlori*, hat dieselbe Wirkung wie Chlorgas, muss aber im Dunkeln aufbewahrt werden, weil sie im zerstreuten Tageslicht langsam, im direkten Sonnenlicht sehr

rasch sich zersetzt. Es bildet sich unter Freiwerden von Sauerstoff Salzsäure:



Leitet man Chlor in Wasser von etwa  $0^\circ$ , so wird es sehr reichlich absorbirt und allmählig scheiden sich schwach grün gefärbte Krystalle aus, welche auf ein Mol. Cl 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  besitzen, also  $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt sind und Chlorhydrat heissen. Sie zersetzen sich bei etwa  $30^\circ$  in ihre Bestandtheile Chlor und Wasser. Werden sie in einer an beiden Enden verschlossenen Röhre über  $30^\circ$  erwärmt, so condensirt sich das frei werdende Chlor unter seinem eigenen Druck zur Flüssigkeit, die unter dem Wasser liegt.

Das Chlor besitzt ein grosses Vereinigungsstreben zu fast allen Elementen und verbindet sich leicht mit denselben. Nur mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff kann es auf directem Wege bei keiner Temperatur verbunden werden. Namentlich gross ist seine Verwandtschaft zu Wasserstoff. Mit diesem Gase gemischt bleibt es zwar im Dunkeln unverändert, aber im zerstreuten Tageslicht verbindet es sich schnell mit ihm. Im directen Sonnenlicht oder im künstlichen Lichte, welches an chemisch wirksamen Strahlen (blau, violett und ultraviolett) sehr reich ist, geschieht diese Verbindung unter heftiger Explosion. Ein Gemenge von Chlor- und Wasserstoffgas zu gleichen Volumen wird daher Chlorknallgas genannt. Phosphor, gepulvertes Arsen oder Antimon entzünden sich und brennen, wenn sie in Chlorgas geworfen werden, mit hellem Glanz. Die Producte, welche dabei entstehen, sind natürlich Phosphorchlorid, Arsenchlorid, oder Antimonchlorid. Auch auf organische Stoffe wirkt das Chlor heftig ein. Da ist es vor Allem der in den Verbindungen enthaltene Wasserstoff, dessen sich das Chlor bemächtigt, um Chlorwasserstoffsäure zu erzeugen. Wenn man z. B. einen mit Terpentinöl, einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, getränkten Docht in einen mit Chlor gefüllten Cylinder wirft, so entsteht augenblicklich eine russende Flamme, und während die Wände des Cylinders sich mit Russ, d. i. Kohle, bekleiden, entsteht das uns bekannte, an der Luft rauchende, Salzsäuregas.

Das Chlor zersetzt, wie wir oben gesehen haben, das Wasser, indem es den Sauerstoff freimacht. Sind zu gleicher Zeit Körper vorhanden, welche geneigt sind, Sauerstoff aufzunehmen, welche leicht oxydirbar sind, so verbindet der frei werdende Sauerstoff sich mit diesen Stoffen, um neue Verbindungen zu erzeugen. Auf diese Weise wirkt das Chlor zerstörend auf Miasmen und Ansteckungsstoffe, indem es diesen Sauerstoff zuführt und dadurch zerstört, das Chlor ist daher ein sehr geschätztes Desinfectionsmittel.

Der gewöhnliche, in der Luft vorhandene Sauerstoff zerstört die Miasmen nicht, aber der durch das Chlor aus dem Wasser erzeugte. Denn alle Stoffe sind fähiger, Verbindungen einzugehen im Entstehungsmoment, *in statu nascendi*, als im Ruhezustande. Diese Thatsache hat für uns nichts Auffallendes. Im Zustande der Ruhe sind die Atome zu Molecülen vereint, und es bedarf zuerst der Zerreiſung der Molecülen, um die Atome an andere Stoffe treten zu lassen. Im Entstehungsmoment dagegen sind ja die Atome noch unverbunden, sie suchen nach Atomen oder Atomgruppen, um sich zu Molecülen zu vereinen, sind daher zur Einwirkung auf fremde Stoffe weit geeigneter. Wir sehen den durch das Chlor erzeugten Sauerstoff energischer wirken als den in der Luft enthaltenen, wir werden aber noch bei vielen anderen Elementen, namentlich dem Wasserstoff, diese erhöhte Reaktionsfähigkeit *in statu nascendi* beobachten und noch oft auf diesen Punkt zurückzukommen Gelegenheit haben.

Ebenso wie die Miasmen zerstört das Chlor die Pflanzenfarbstoffe, es bleicht die mit solchen Farbstoffen gefärbten Zeuge und wird daher als Bleichmittel in den Gewerben benutzt. Auf den thierischen Organismus wirkt es giftig. In geringer Menge eingeathmet, verursacht es Husten, in grösserer Menge Blutspeien. Es ist 1774 von Scheele entdeckt worden.

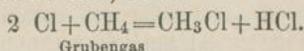
#### Chlorwasserstoffsäure HCl.

Moleculargew. 36.5; Volumgew. 18.25.

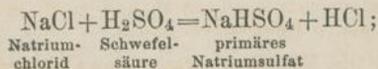
Die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure, *acidum hydrochloratum* oder *acidum muriaticum*, ist die einzige Verbindung zwischen Chlor und Wasserstoff und enthält auf 1 Gew. H 35.5 Gew. Cl.

Sie kommt in geringer Menge in den vulkanischen Gasen, ferner im Magensaft der Menschen und Säugethiere

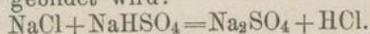
vor. Sie entsteht direct aus Chlor und Wasserstoff. Beide vereinigen sich im zerstreuten Tageslicht langsam, schnell und unter heftiger Explosion im directen Sonnenlicht, ferner bei Beleuchtung mit an chemisch wirksamen Strahlen reichem künstlichen Lichte, z. B. dem Lichte brennenden Magnesiums oder Schwefelkohlenstoffs. Die Salzsäure entsteht ferner durch die Einwirkung von Chlor auf Wasser und auf sehr viele wasserstoffhaltige organische Stoffe. In diesen verdrängt das Chlor (Atom für Atom) den Wasserstoff und zur einen Hälfte lagert es sich an dessen Stelle, zur anderen Hälfte verbindet es sich mit ihm, z. B.



Keine der besprochenen Entstehungsarten der Salzsäure ist jedoch eine eigentliche Darstellungsmethode derselben, weil das Chlor selbst erst mit Hülfe der Salzsäure gewonnen wird. Die Salzsäure wird dargestellt durch Uebergiessen von Kochsalz mit Schwefelsäure. Das Kochsalz oder Natriumchlorid wird durch Schwefelsäure in Natriumsulfat und Salzsäure zersetzt. In der Kälte entsteht das primäre Natriumsulfat:



in der Hitze dagegen wirkt noch ein Mol. NaCl auf das primäre Natriumsulfat, indem neben Salzsäure das secundäre Natriumsulfat gebildet wird:



Die Salzsäure entweicht gasförmig und kann in diesem Zustande aufgefangen und verwendet, oder in Wasser geleitet werden, in welchem sie ausserordentlich leicht löslich ist. Sie wird auf diese Weise als Nebenproduct in der Soda-industrie in grossen Mengen gewonnen.

Die Salzsäure ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches an der Luft starke Nebel bildet. Die Nebelbildung rührt daher, dass die gasförmige Salzsäure ein ausserordentlich grosses Bestreben zeigt, sich mit Wasser zu vereinen und eine schwer flüchtige Auflösung in demselben zu erzeugen. Sobald daher das Salzsäuregas mit Luft in Berührung kommt, zieht es die in der Luft stets enthaltene

Feuchtigkeit an und bildet kleine, sichtbare Bläschen, Nebel. Das Salzsäuregas kann durch einen Druck von 40 Atmosphären bei 10° zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden.

Die Chlorwasserstoffsäure ist in Wasser sehr löslich, bei 0° absorbiert Wasser sein 500faches, bei 10° sein 450faches Volumen an Gas, und bildet damit eine farblose, stark saure Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.2 (Wasser=1), welche im Handel Salzsäure heisst, an der Luft raucht und etwa 40% HCl enthält. Erwärmt man diese concentrirte Salzsäure, so entweicht zuerst Salzsäuregas, bis die Temperatur auf etwa 110° gestiegen ist, wobei eine Salzsäure vom spec. Gew. 1.1, welche 20% Salzsäuregas enthält, constant überdestillirt. Ebenso entweicht beim Erwärmen einer sehr verdünnten Salzsäure zuerst Wasser mit nur Spuren von HCl, bis gleichfalls bei 110° die so concentrirter gewordene Säure, von demselben spec. Gew. 1.1 überdestillirt. Die Temperatur und die Concentration ändern sich aber mit dem Druck, unter welchem die Destillation bewerkstelligt wird.

Die im Handel vorkommende sog. rohe Salzsäure ist nicht rein und fast stets durch etwas aufgelöstes Eisenchlorid gelblich gefärbt. Zu den meisten chemischen, namentlich aber zu medicinischen Zwecken darf dieselbe nicht verwendet werden.

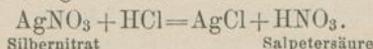
Die in der Medicin verwendete Salzsäure hat das spec. Gew. 1.124 und enthält 25 % Salzsäuregas. Sie raucht schwach an der Luft. Zugleich wird eine sog. verdünnte Salzsäure (*acidum hydrochloratum dilutum*) angewendet, welche die eben erwähnte concentrirte Säure mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, darstellt, das spec. Gew. 1.06 besitzt und an der Luft nicht mehr raucht.

Die Salzsäure findet in der Medicin (innerlich bei typhoïden Fiebern, äusserlich bei manchen Hautleiden, Diphteritis etc.), und in den Gewerben (zur Darstellung des Chlors, in der Färberei zur Darstellung von Beizen, dann als Löthwasser, zur Auflösung von Metallen etc.) vielfache Anwendung.

Das Salzsäuregas kann wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht über Wasser aufgefangen werden, sondern nur über Quecksilber, welches es nicht angreift.

Die wässrige Salzsäure löst viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Chloriden auf, z. B. Zink und Eisen, auf andere Metalle, wie Quecksilber, Silber, Gold, Kupfer wirkt sie nicht ein. Mit sogenannten Superoxyden (Mangansuperoxyd) erzeugt sie neben den Chloriden freies

Chlor. Mit löslichen Metallverbindungen (z. B. Silbersalzen), deren Chloride unlöslich sind, erzeugt sie eine Fällung, welche die Chlorverbindung des betreffenden Metalles ist:



In seinen Metallverbindungen wird das Chlor namentlich durch diese Silberverbindung erkannt.

### Brom Br.

Atomgewicht 80. Moleculargewicht 160.

In freiem Zustande kommt das Brom in der Natur nicht vor, auch in Verbindungen (vorzüglich mit Natrium und Kalium, selten mit Silber) ist es nur ein sehr untergeordneter Begleiter des Chlors, so im Meerwasser, in vielen Soolquellen und manchen Salzablagerungen (Stassfurt).

Man bereitet das Brom entweder wie das Chlor durch Destillation der bromhaltigen Verbindungen mit Braunstein und Schwefelsäure, oder durch Einleiten von Chlor in die Lösung dieser Verbindungen. Man hat für gute Abkühlung Sorge zu tragen, weil das Brom äusserst flüchtig ist und seine Dämpfe stark helästigen.

Es ist eine dunkelrothe, fast schwarze, erstickend riechende, schwere Flüssigkeit vom spec. Gew. 2.97, welche bei  $-24.5^{\circ}$  fest wird und bei  $63^{\circ}$  siedet. Es verdampft bei gewöhnlicher Temperatur schon sehr bedeutend. Sein Dampf ist braunroth und wirkt auf die Athmungsorgane wie Chlor. Das flüssige Brom zerstört schnell die Zellgewebe, und ein Tropfen auf die Haut gebracht erzeugt eine schmerzhaft Brandblase. Es ist in ungefähr 30 Theilen Wasser zu einer rothen Flüssigkeit löslich, welche Bromwasser genannt wird. In Aether und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Mit Wasser von etwa  $0^{\circ}$  erzeugt es wie das Chlor eine Verbindung  $\text{Br}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , Bromhydrat. In chemischer Beziehung gleicht es dem Chlor vollkommen, nur dass seine Verwandtschaft zu den anderen Elementen geringer ist als die des Chlors. So zersetzt es ebenso wie das Chlor das Wasser, jedoch sehr langsam und nur zum Theil, und wird durch Chlor aus allen seinen Metallverbindungen in Freiheit

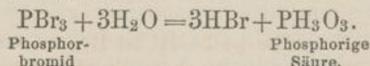
gesetzt. In gleicher Weise wirkt es desinficirend und bleichend. Es ist von Balard 1826 entdeckt und wegen seines Geruches (*βρωμος* Gestank) so genannt worden.

Es vereinigt sich mit Wasserstoff direct bei höherer Temperatur zu einer Verbindung, welche auf 80 Gew. Br 1 Gew. H enthält.

#### Bromwasserstoffsäure HBr.

Moleculargewicht 81; Volumgewicht 40.5.

Die Bromwasserstoffsäure kann nicht analog der Salzsäure durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Natriumbromid in reinem Zustande dargestellt werden, weil sie dabei unter Bildung von freiem Brom und schwefliger Säure sich theilweise zersetzt. Ihre gewöhnliche Darstellung beruht auf der leichten Zersetzbarkeit des Phosphorbromids durch Wasser, wobei neben der Bromwasserstoffsäure phosphorige Säure entsteht:



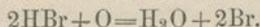
Wir werden das Wesen der Zersetzung bei der Beschreibung der Phosphorverbindungen kennen lernen. Man stellt jedoch das Phosphorbromid nicht vorher dar, sondern lässt es bei der Reaction entstehen und sich sofort ersetzen. Das  $\text{PBr}_3$  bildet sich nämlich durch Zusammenbringen von Brom und Phosphor. Man lässt daher allmählig Brom (10 Th.) zu sog. amorphem Phosphor (1 Th.), der sich unter Wasser (2 Th.) befindet, zutröpfeln.

Die gasförmig entweichende Bromwasserstoffsäure fängt man über Quecksilber auf, oder leitet sie in leere trockene Gefäße durch bis auf den Boden reichende Röhren.

Das Bromwasserstoffsäuregas ist in jeder Beziehung dem Salzsäuregas ähnlich; farblos, an der Luft starke Nebel erzeugend, von stechendem Geruch, durch starken Druck zu einer Flüssigkeit condensirbar, in Wasser sehr leicht löslich.

Die wässrige Bromwasserstoffsäure wird wie die gasförmige dargestellt, nur dass mehr Wasser genommen und nach beendeter Einwirkung die Säure, welche bei 125 bis 127° siedet, abdestillirt wird. Diese hat das specifische Gewicht 1.5, enthält 48 Proc. Brom, absorbirt in der Kälte noch viel Bromwasserstoffgas und ist der wässrigen Salzsäure sehr ähnlich. Doch färbt sich die concentrirte, wässrige Bromwasserstoffsäure an der Luft roth, d. h. es wird

durch den Sauerstoff der Luft ein Theil der Bromwasserstoffsäure in freies Brom und Wasser zerlegt, was bei der concentrirten Salzsäure nicht der Fall ist:

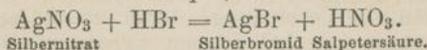


Wir sehen also, dass die Verwandtschaft des Broms zum Wasserstoff geringer ist, als die des Chlors, immerhin aber noch fast ebenso stark als die des Sauerstoffs. Während im Bromwasser das Brom zum Theil das Wasser zerlegt, um Bromwasserstoffsäure und freien Sauerstoff zu bilden, zerlegt auf der anderen Seite der Sauerstoff die concentrirte Bromwasserstoffsäure, um Wasser und freies Brom zu liefern. Diese beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reactionen finden ihre Erklärung darin, dass bei der ziemlich gleich grossen Verwandtschaft des Sauerstoffs und des Broms zum Wasserstoff ein Gleichgewicht zwischen den Verbindungen derselben hergestellt wird, wo also nur HBr und freier O ist, bildet sich zum Theil  $\text{H}_2\text{O}$  und Br, wo nur  $\text{H}_2\text{O}$  und freies Br ist, bildet sich zum Theil HBr und O.

Das Chlor macht aus der Bromwasserstoffsäure alles Brom frei:



Mit Silbernitratlösung setzt sich die Bromwasserstoffsäure ebenso wie die Salzsäure um und erzeugt einen in Wasser vollkommen unlöslichen Körper, das Silberbromid:



Silbernitrat

Silberbromid Salpetersäure.

Das Brom verbindet sich auch mit dem Chlor zu einer rothgelben, flüchtigen, Chlorbrom genannten Flüssigkeit.

In seinen Verbindungen wird das Brom erkannt: 1) dadurch, dass es durch Chlor in Freiheit gesetzt wird und das freie Brom an seinen so sehr charakteristischen Eigenschaften (Farbe, Geruch etc.) leicht kenntlich ist, 2) dadurch, dass Silbernitratlösung eine gelblich weisse Fällung von Silberbromid erzeugt, deren Unterscheidung von dem Silberchlorid wir bei den Verbindungen des Silbers kennen lernen werden.

### Jod J.

Atomgewicht 127. Moleculargewicht 254.

Das Jod kommt in freiem Zustande nicht vor, in seinen Verbindungen, namentlich mit Natrium, ist es ein sehr untergeordneter Begleiter des Chlors und findet sich daher im

Meerwasser, in manchen Salzquellen, namentlich in manchen Seepflanzen und Seethieren. Es wird hauptsächlich aus der Asche der Seepflanzen, welche Kelp (in Schottland) oder Varec (Nordwestküste Frankreichs) genannt wird, dargestellt. Die Seepflanzen (Fucusarten) concentriren nämlich in sich die im Meerwasser enthaltenen Jodverbindungen. Sie werden zur Zeit der Ebbe gesammelt, in Gruben verbrannt, und die Asche mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung wird darauf concentrirt und mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, wobei das Jod übergeht.

Das Jod bildet schwarzgraue, metallglänzende, weiche Blättchen, welche das spec. Gewicht 4.96 besitzen, bei 112° schmelzen und bei 200° destilliren. Sein Geruch ist dem des Chlors ähnlich, aber schwächer, nicht so erstickend. Sein Dampf ist intensiv veilchenblau. Es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auf der Haut bringt es braune, schnell verschwindende Flecke hervor. Es ist sehr wenig in Wasser (in 7000 Theilen), leichter in Alkohol (die Jodtinctur, *Tinctura Jodi*), sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich. Mit einer Auflösung von Stärkekleister bildet es eine tiefblaue, durch Erwärmen sich zersetzende Verbindung, durch welche selbst die geringsten Spuren von Jod erkannt werden können.

Das Jod ist ein geschätztes, stark wirkendes Arzneimittel. In grösseren Dosen wirkt es giftig.

Aus seinen Metallverbindungen wird es sowohl durch Brom wie durch Chlor in Freiheit gesetzt, in seiner chemischen Wirkung ist es diesen beiden ähnlich, aber weniger energisch. Es vermag nicht das Wasser zu zersetzen.

Anwendung findet das Jod ausser in der Medicin (gegen Hautausschläge, Syphilis etc.) auch in den Gewerben (zur Darstellung mancher Farbstoffe).

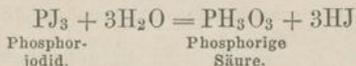
Es ist 1811 von Courtois entdeckt und wegen seines veilchenblauen Dampfes (*ἰώδης*, veilchenblau) so benannt worden.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich nicht direct, es ist jedoch eine Verbindung beider Elemente bekannt, welche auf 127 Gew. Jod 1 Gew. Wasserstoff enthält.

## Jodwasserstoffsäure HJ.

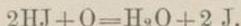
Moleculargewicht 128; Volumengewicht 64.

Die Jodwasserstoffsäure wird analog der Bromwasserstoffsäure durch Zersetzung des Phosphorjodids mittelst Wasser dargestellt:

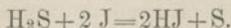


Man setzt allmählig Jod zu etwas erwärmtem und unter ein wenig Wasser befindlichen amorphen Phosphor.

Das Jodwasserstoffgas ist ganz ähnlich den Wasserstoffverbindungen des Chlors und Broms, wie diese farblos, stechend riechend, an der Luft stark rauchend und leicht zur Flüssigkeit condensirbar (bei 0° durch den Druck von 4 Atmosphären). Aber es zersetzt sich schnell an der Luft durch den Sauerstoff derselben in freies Jod und Wasser:

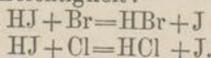


Es ist in Wasser noch leichter löslich als Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Man hat aber nicht nöthig, eine wässrige Lösung durch Einleiten des Gases in Wasser sich herzustellen. Wenn nämlich das Jod auch nicht im Stande ist, das Wasser zu zersetzen, so vermag es doch den dem Wasser analog zusammengesetzten Schwefelwasserstoff (bei Gegenwart von Wasser) zu zerlegen, den Schwefel in Freiheit zu setzen und sich mit dem Wasserstoff zu verbinden:



Man vertheilt daher, um wässrige Jodwasserstoffsäure darzustellen, Jod in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff hinein, bis alles Jod verschwunden ist und destillirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Bei 127° destillirt dann eine Säure, welche das spec. Gew. 1.67 besitzt und 57 Proc. HJ enthält. Diese nimmt bei niederer Temperatur noch viel Gas auf und erhöht ihr specifisches Gewicht dadurch bis auf 2.0. Eine so concentrirte Säure raucht stark an der Luft. Auch die wässrige Jodwasserstoffsäure zersetzt sich an der Luft unter Ausscheidung von Jod, welches Anfangs gelöst bleibt und die Flüssigkeit braun färbt, allmählig aber in Krystallen

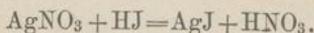
sich absetzt. Sowohl Brom als Chlor zersetzen die Jodwasserstoffsäure mit Leichtigkeit:



Ebenso wird die Jodwasserstoffsäure von allen Verbindungen des Sauerstoffs, welche leicht einen Theil ihres Sauerstoffs abzugeben vermögen, unter Jodabscheidung zersetzt, so z. B. von rauchender Salpetersäure. Auch beim Erhitzen auf 180° zersetzt sie sich in Jod und Wasserstoff.

Von Silber und Quecksilber wird die Jodwasserstoffsäure zersetzt, indem sich Silberjodid oder Quecksilberjodid und freier Wasserstoff bilden.

Mit Silbernitratlösung erzeugt die Jodwasserstoffsäure eine in Wasser vollständig unlösliche hellgelbe Verbindung, das Silberjodid:



Das Jod verbindet sich auch mit dem Chlor und dem Brom. Mit Chlor bildet es zwei Verbindungen: 1) Einfach Chlorjod JCl, welches beim Leiten von Cl über geschmolzenes J entsteht und eine hyacinthrothe, krystallisirte und bei 25° schmelzende Masse darstellt.

2) Dreifach Chlorjod JCl<sub>3</sub>, welches durch Vereinigung von überschüssigem Chlor mit Jod entsteht und eine gelbe krystallisirte leicht in Chlor und das Monochlorid sich zersetzende Masse bildet. Diese Verbindung zeigt, dass das Jod auch dreiwertig sein kann.

In seinen Verbindungen wird das Jod sehr leicht erkannt. Durch Chlor (oder durch sog. rauchende Salpetersäure) in Freiheit gesetzt, liefert selbst die geringste Spur mit Stärkekleister die so ausserordentlich charakteristische blaue Jodstärke. Ferner bringen diese Verbindungen, wenn sie in Wasser löslich sind, mit Silbernitratlösung eine gelbliche Fällung von Silberjodid hervor, deren Unterscheidung von Silberchlorid und Silberbromid wir bei den Verbindungen des Silbers kennen lernen werden.

## Fluor F.

Atomgewicht 19. Moleculargewicht unbekannt.

Das Fluor kommt nicht in freiem Zustande vor. In Verbindungen dagegen ist es sehr verbreitet, vorzüglich mit Calcium als Flussspath, ferner mit Natrium und Aluminium als Kryolith, ausserdem in manchen anderen Mineralien. Endlich ist es in sehr geringer Menge (an Calcium ge-

bunden) in den Knochen und der Emaille der Zähne enthalten.

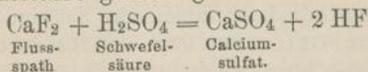
In reinem Zustande hat seine Darstellung bis jetzt noch nicht gelingen wollen, da es alle Gefässe zerstört.

Es ist, wie mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, ein Gas, welches das grösste Vereinigungsstreben unter allen Elementen besitzt. Es verbindet sich direct mit Wasserstoff und mit allen Metallen und zersetzt mit grosser Leichtigkeit das Wasser. Es ist in seinen Verbindungen dem Chlor ähnlich.

#### Fluorwasserstoffsäure HF.

Moleculargewicht 20; Volumgewicht 10.

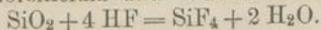
Die Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure kommt in freiem Zustande nicht vor. Ihre Darstellung ist ganz analog der der Salzsäure. Man erwärmt gepulverten Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure in Gefässen von Blei oder Platin, wobei die Flusssäure gasförmig entweicht:



Die Flusssäure ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft stark rauchendes Gas, welches bei  $-20^\circ$  sich zur Flüssigkeit verdichtet, dann aber erst bei  $+19^\circ$  siedet. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, sehr giftig, stark ätzend und bringt auf der Haut schmerzhaftes, schwer heilende Wunden hervor. Die stark concentrirte wässerige Säure raucht an der Luft, beim Erwärmen geht zuerst Gas fort, während der Siedepunkt der Flüssigkeit allmählig bis  $120^\circ$  steigt, wobei eine Säure vom spec. Gew. 1.15 mit 35 Proc. HF überdestillirt.

Die Flusssäure ist sehr beständig und wird durch den Sauerstoff der Luft durchaus nicht verändert. Sie löst wie die Salzsäure viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung zu Fluoriden auf.

Charakteristisch ist die Eigenschaft der Flusssäure, dass das Kieselsäureanhydrid  $\text{SiO}_2$  und alle kieselsauren Verbindungen (Silicate) durch sie zersetzt werden, indem sich gasförmiges Fluorsilicium und Wasser bilden:



Deshalb wird Glas (ein Silicat) von unserer Säure angegriffen, geätzt. Die gasförmige Säure wird zum Mattätzen, die wässrige zum Glanzätzen des Glases benutzt.

Die wässrige Flusssäure darf begreiflicher Weise nicht in Glasgefässen aufbewahrt werden, man benutzt dazu Gefässe aus Platin oder Kautschuk. Ebenso muss die Anwendung von Glas bei der Darstellung der Flusssäure vermieden werden.

In seinen Verbindungen wird das Fluor hauptsächlich an der der Flusssäure einzig und allein zukommenden Eigenschaft das Glas zu ätzen erkannt. Man versetzt die auf Fluor zu untersuchende Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure (natürlich in einem Platin- oder Bleigefäss) und bedeckt dasselbe mit einer Glasplatte. Wird diese nach einiger Zeit, bei sehr mässigem Erwärmen des Gefässes, matt, so liegt eine Fluorbindung vor.

Mit dem Fluor schliesst eine eng zusammenhängende Gruppe, deren Glieder nach vielen Richtungen einander ähnlich sind, ab. Wir sehen vier einwerthige Elemente, welche alle mit Wasserstoff gasförmige, stechend riechende, in Wasser leicht lösliche und an der Luft rauchende Verbindungen bilden. Aber wir sehen auch, wenn wir das Fluor an die Spitze stellen, vier mit grossem Vereinigungsstreben begabte Elemente, die deshalb in freiem Zustande in der Natur nicht existiren können. Ihre Attractionskraft zum Wasserstoff und zu den Metallen ist beim Fluor am grössten, beim Jod am schwächsten, während Fluor mit grosser Heftigkeit sich mit Wasserstoff direct verbindet und leicht das Wasser zersetzt, welche Eigenschaften das Chlor noch mit ihm theilt, wenn auch bei diesem die Zersetzung des Wassers nicht mit derselben Heftigkeit geschieht, vereinigen sich Brom und Wasserstoff zwar noch direct, aber erst in der Rothgluth, und zersetzt das Brom zwar noch ein wenig das Wasser, allein es wird auch in entgegengesetzter Reaction Bromwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft theilweise zersetzt. Jod endlich vereinigt sich nicht direct mit Wasserstoff, zersetzt auch nicht mehr das Wasser, und seine Wasserstoffverbindung wird durch den Sauerstoff der Luft allmählig vollständig zersetzt. Jodide werden durch Brom und Chlor, Bromide durch Chlor zerlegt. Wir werden später sehen, dass die Verwandtschaft unserer vier Elemente zum Sauerstoff in umgekehrter Weise zum Jod hin wächst, dass das Fluor keine Verbindung mit

demselben eingeht, das Chlor, welches verschiedene Sauerstoffverbindungen bildet, durch Brom und durch Jod, das Brom wieder durch Jod aus ihnen deplacirt wird.

Der Aggregatzustand der vier Elemente bei gewöhnlicher Temperatur ist für Fluor und Chlor der gasförmige, für Brom der flüssige, für Jod der feste.

Man nennt diese vier Elemente, weil ihre Metallverbindungen Salze sind, Halogene (von ἄλς Salz und γεννάω ich erzeuge), auch Salzbilder.

### Sauerstoff O.

Atomgewicht = 16. Moleculargewicht 32.

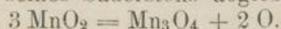
Der Sauerstoff ist das erste Glied der Gruppe der zweiwerthigen Metalloide, welche gleichfalls aus vier in chemischer Beziehung einander sehr nahe stehenden Elementen gebildet wird.

Der Sauerstoff ist das verbreitetste aller Elemente. In freiem Zustande, gemengt mit Stickstoff, bildet er unsere Atmosphäre, von welcher er fast 21 Proc. beträgt; mit anderen Elementen verbunden ist er in fast allen Körpern, welche wir kennen, enthalten. Er ist dem Gewichte nach der Hauptbestandtheil des Wassers, von welchem er  $\frac{8}{9}$  beträgt, ferner ein wesentlicher Bestandtheil der verschiedensten Stoffe des Thier- und Pflanzenkörpers.

Ausser durch Electrolyse des Wassers kann der Sauerstoff, und zwar auf leichtere Weise, erhalten werden:

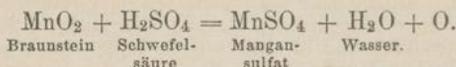
1) Durch Erhitzen seiner Verbindung mit Quecksilber, des Quecksilberoxyds,  $\text{HgO}$ , welches dabei geradeauf in seine Bestandtheile zerfällt, in Hg und O. Auf diese Weise dargestellt, ist er von Priestley und von Scheele 1774 entdeckt, später von Lavoisier genauer untersucht, und Oxygène (von ὀξύς sauer und γεννάω ich erzeuge, also Säureerzeuger) genannt worden, weil Lavoisier glaubte, dass er nothwendig sei zur Bildung der Säuren. Der deutsche Name ist nur die Uebersetzung des französischen.

2) Durch starkes Glühen von Braunstein, welcher in Hellrothgluth  $\frac{1}{3}$  seines Sauerstoffs abgibt:

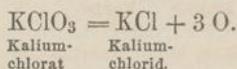


Braunstein      Mangan-  
oxyduloxyd.

3) Durch Erwärmen von Braunstein mit Schwefelsäure, wobei sich Mangansulfat bildet und die Hälfte des Sauerstoffs frei wird:



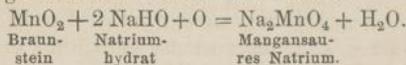
4) Durch Erhitzen von Kaliumchlorat, welches seinen ganzen Sauerstoff in der Hitze abgibt und sich in Kaliumchlorid verwandelt:



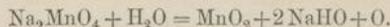
Diese letztere Methode wird gewöhnlich zur Bereitung des Sauerstoffs benutzt, man erhält 39 Proc. vom Gewicht des Kaliumchlorats.

Der Sauerstoff wird zu technischen Zwecken in grossem Maassstabe dargestellt. Dazu muss die Darstellungsmethode mit so wenig Geldaufwand als möglich verbunden sein. Die billigste und unerschöpflichste Sauerstoffquelle besitzen wir in der atmosphärischen Luft, wenn es gelingt, den Stickstoff irgend wie zu entfernen. Dazu sind sehr viele Methoden vorgeschlagen worden, von denen wir nur drei erwähnen wollen, die zugleich häufiger in Anwendung kommen. Bei den beiden ersteren handelt es sich darum, eine Substanz zu oxydiren, also den Sauerstoff der Luft an diese Substanz chemisch zu binden und alsdann das Oxydationsproduct wieder in seine Bestandtheile zu zerlegen. Lässt sich diese Operation beliebig oft wiederholen, so erhält man auf der einen Seite die zuerst angewendete Substanz immer wieder, auf der anderen Seite dagegen unbegrenzte Mengen von Sauerstoff:

1) Ein Gemenge von Braunstein und Natriumhydrat wird in einer weiten Röhre auf circa 450° erhitzt, während ein Luftstrom darüber geleitet wird. Dadurch bildet sich durch den Sauerstoff der Luft mangansaures Natrium neben Wasser:



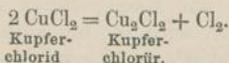
Sobald die Reaction vollendet ist, leitet man Wasserdampf über das mangansaure Natrium, wodurch dieses in Braunstein, Natriumhydrat (die beiden zuerst angewandten Substanzen) und Sauerstoff zerlegt wird:



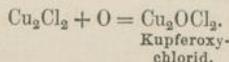
Wird nun wieder ein Luftstrom über das Substanzgemenge ( $\text{MnO}_2 + 2 \text{NaHO}$ ) geleitet, so erhält man wieder mangansaures Natrium, aus diesem durch Einwirkung von Wasserdampf die ursprünglichen Substanzen und Sauerstoff, und wenn man also über dieselbe

Quantität Braunstein und Natriumhydrat bei ca. 450° abwechselnd Luft und Wasserdampf leitet, so erhält man beliebig viel Sauerstoff. Der Stickstoff der Luft ist dadurch eliminirt.

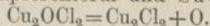
2) Werden Bruchstücke von feuerfesten Backsteinen (Chamottesteinen) mit einer concentrirten Lösung von Kupferchlorid  $\text{CuCl}_2$  getränkt, getrocknet und in einer weiten Röhre stark geglüht, so entweicht aus dem Kupferchlorid die Hälfte des Chlors, und man erhält in sehr feiner Zertheilung (in den Poren der Chamottesteine) Kupferchlorür:



Leitet man bei mässig hoher Temperatur Luft über das Kupferchlorür, so verbindet es sich mit dem Sauerstoff derselben zu Kupferoxychlorid:



Verstärkt man nach vollendeter Reaction und nach Absperrung der Luftzufuhr, die Temperatur auf Rothgluth, so zerlegt sich das Kupferoxychlorid in Kupferchlorür und Sauerstoff:



Lässt man nun die Temperatur wieder sinken und leitet wieder Luft durch, so erhält man wieder Kupferoxychlorid, das abermals bei erhöhter Temperatur all seinen Sauerstoff als solchen abgibt, und auf diese Weise kann man aus dem zuerst gebildeten Kupferchlorür durch abwechselndes Steigen- und Sinkenlassen der Temperatur (bei Luftzufuhr in letzterem Falle) beliebige Quantitäten Sauerstoff aus derselben Menge Kupferchlorür erhalten.

Die dritte Methode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit des Sauerstoffs und des Stickstoffs in Wasser. Da Wasser 37 Vol. O und nur 15 Vol. N (für je 1000 Vol. bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur) absorbirt, so ist das Verhältniss der beiden aus der Luft im Wasser aufgelösten Gase ein für den Sauerstoff günstigeres (7.5 Vol. O auf 12 Vol. N). Leitet man daher unter verstärktem Druck Luft durch einen grossen Cylinder mit Wasser, das von diesem Wasser absorbirte Gasgemenge in einen zweiten Cylinder u. s. f. dann ist das Verhältniss des vom Wasser des vierten Cylinders absorbirten Gasgemenges schon je 8 Vol. O auf 1 Vol. N. Auf diese Weise erhält man, wenn auch nicht absolut reinen Sauerstoff, doch ein an diesem Gase so reiches Gemenge mit Stickstoff, dass es für technische Zwecke vollständig den reinen Sauerstoff ersetzt.

Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruchloses, nicht brennbares Gas. Er ist 16 mal so schwer als Wasserstoff, 1,108 mal so schwer als Luft. 1 Liter bei 0° und 760 Mm. Druck wiegt 1.43 Gr. Von Wasser wird er nur in geringer

Menge absorbiert, 1000 Vol. Wasser lösen 37 Vol. des Gases. Durch einen Druck von 475 Atmosphären und gleichzeitige Abkühlung auf  $-140^{\circ}$  kann er zu einer Flüssigkeit condensirt werden, deren spec. Gew. ca. 1.0 ist. Wenn auch der Sauerstoff selbst nicht brennbar ist, so unterhält er doch die Verbrennung, ja alle Körper verbrennen in ihm mit viel grösserer Lichtintensität, manche Körper, welche in der Luft nicht brennen, wie Eisen, thun dies im Sauerstoff, eine glimmende Kerze wird in ihm sofort wieder brennend u. s. w. Der Sauerstoff der Luft ist es auch, welcher, wie wir später sehen werden, das Brennen der Körper, sogar das Leben aller Thiere bedingt. Er hatte früher daher auch den Namen Lebensluft.

Der Sauerstoff verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nur mit wenigen anderen Elementen, mit sehr vielen, namentlich mit Metallen, wie Eisen, Zink, Blei etc., bei höherer Temperatur, von allen Elementen aber, auch von solchen, mit denen er sich nicht direct verbindet, mit einziger Ausnahme des Fluors, sind Sauerstoffverbindungen bekannt. Wenn also der Sauerstoff wenig Neigung zeigt, bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen einzugehen, wenig activ ist, so ist er es doch in hohem Grade im Moment des Entstehens, *in statu nascendi*. Den Process der Vereinigung irgend eines Körpers mit Sauerstoff nennt man Oxydation und unterscheidet leicht oxydirbare und schwer oxydirbare Körper. Die Sauerstoffverbindungen nennt man, soweit sie nicht Säuren sind, Oxyde. Sind nur zwei Verbindungen bekannt, so heisst die sauerstoffärmere Oxydul, die sauerstoffreichere Oxyd. Sind mehr als zwei bekannt, so heissen sie nach ihrem Sauerstoffgehalt Suboxyd (indifferent), Oxydul, Oxyd, ferner Monoxyd, Sesquioxyd (auf 2 Atome des Elements drei Atome Sauerstoff), Dioxyd, Superoxyd (indifferent) etc.

Die Ueberführung sauerstoffhaltiger Körper in sauerstofffreie, z. B. die Darstellung der Metalle aus ihren Oxyden, oder auch die Ueberführung sauerstoffreicherer Verbindungen in sauerstoffärmere (Oxyde in Oxydulen) nennt man Reduction. Oxydation und Reduction sind also zwei einander entgegengesetzte chemische Prozesse.

Ausser dem gewöhnlichen Sauerstoff ist eine andere Modification desselben bekannt, welche sich wesentlich von ihm unterscheidet. Wenn man nämlich durch Sauerstoffgas den elektrischen Funken anhaltend durchschlagen lässt, so nimmt das Gas einen eigenthümlichen, die Schleimhäute reizenden Geruch an. Eine Lösung von Kaliumjodid in Wasser, welche durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht im Geringsten verändert wird, wird durch solchen riechenden Sauerstoff sofort verändert, sie färbt sich braun, wird also zersetzt, und freies Jod wird abgeschieden. Hat man zur Jodkaliumlösung etwas Stärkekleisterlösung gesetzt, so erhält man durch diesen modificirten Sauerstoff sofort die für freies Jod charakteristische blaue Färbung.

In der Nähe einer Reibungselektrirmaschine offenbart sich diese Modification des Sauerstoffs durch ihren Geruch, hier treten ja fortwährend kleine Funken aus der Glasscheibe auf den sog. Sanger über. Auch feuchter Phosphor, der an der Luft liegt, zeigt diesen Geruch, ferner der Sauerstoff, welchen man erhält, wenn man sogenanntes Bariumsuperoxyd  $BaO_2$  oder Kaliumhyperpermanganat oder Kaliumbichromat in kalte conc. Schwefelsäure einträgt. Dieser Sauerstoff besitzt nun die Eigenschaft, mit grosser Energie schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirend zu wirken, er wird daher **activer Sauerstoff** oder **Ozon** (von  $\acute{o}\zeta\epsilon\iota\nu$  riechen) genannt. Das Ozon entsteht überall, wo Sauerstoff entsteht, oder wo die Sauerstoffmolecüle sich bilden. Es ist in reinem Zustande noch nicht erhalten worden, sondern beträgt stets nur einen geringen Bruchtheil des gewöhnlichen oder inactiven Sauerstoffs. Gleichwohl hat man gefunden, dass das specifische Gewicht des Ozons grösser ist als das des Sauerstoffs und nicht 16, sondern 24 beträgt. Ein Ozonmolecül muss daher das Gewicht 48 haben, also nicht aus zwei, sondern aus drei Atomen Sauerstoff bestehen. Jetzt begreifen wir auch die Activität des Ozons. Im Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs haften die beiden O Atome fest zusammen, es bedarf daher einer grossen Kraft, sie zu trennen und so zur Wirkung zu bringen. Im Ozon dagegen hat sich noch ein drittes O Atom an das Molecül gelagert und hängt mit nur geringer Affinität daran, es hat daher das Bestreben, sich mit anderen Körpern zu vereinen, sie zu oxydiren.

Das Ozon wirkt stark bleichend, kann nicht eingeathmet werden, weil es die Organe zu sehr angreift, und verwandelt manche Metalle bei gewöhnlicher Temperatur in Oxyde, wie Silber, Blei etc. Bei 300° geht es in gewöhnlichen Sauerstoff über, wobei es sein Volumen auf das Anderthalbfache vergrössert.

Das Ozon ist in sehr geringer Menge in der Luft enthalten und entsteht hier durch die Elektrizität und durch starke Wasserverdunstung. In so verdünntem Zustande ist es wahrscheinlich der Gesundheit sehr zuträglich, und man schreibt den erfrischenden Geruch der Luft nach dem Gewitter und die belebende Wirkung der Seeluft theilweise ihrem Ozongehalt zu. In der That ist nach einem Gewitter und an der See der Ozongehalt der Luft grösser als gewöhnlich. Um ihn in der Luft nachzuweisen, bedient man sich eines weissen Papiers, welches in eine Jodkalium und Stärkemehl enthaltende Lösung getaucht und wieder getrocknet ist. Nach längerer oder kürzerer Zeit, entsprechend der Menge Ozon, wird dies Papier blau.

Von einigen ätherischen Oelen, namentlich Terpentinöl, wird das Ozon leicht absorbirt, ohne diese Stoffe sogleich zu oxydiren und so selbst zerstört zu werden. Altes Terpentinöl enthält stets etwas Ozon (aus der Luft) gelöst. In diesem Zustande wirkt das Ozon meist wie im freien Zustande, zuweilen jedoch muss seine spezifische Wirkung, z. B. auf Jodkalium, erst durch Zusatz anderer Stoffe, wie Eisenvitriol, Blutkörperchen, Platinschwamm, hervorgehoben werden. Diese Stoffe wirken Ozon übertragend.

Der Sauerstoff ist 1774 von Priestley und gleichzeitig von Scheele entdeckt, aber seine Natur und seine Wichtigkeit erst von Lavoisier erkannt worden.

#### Verbindungen des Sauerstoffs.

1) Mit Wasserstoff bildet der Sauerstoff zwei Verbindungen, von denen die erstere auf 16 Gewichtsth. Sauerstoff 2 Gewichtsth. Wasserstoff enthaltend die verbreitetste und in grösster Menge in der Natur vorkommende ist, das Wasser.

#### Wasser H<sub>2</sub>O.

Moleculargew. 18; Volumgew. 9.

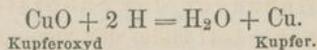
Das Wasser wurde früher für einen einfachen Körper gehalten (es war eins der vier aristotelischen Elemente), bis

Cavendish am Ende des vorigen Jahrhunderts (1783) beobachtete, dass das Product der Verbrennung des Wasserstoffs Wasser sei, und Lavoisier (1784) seine Zusammensetzung aus Wasserstoff und Sauerstoff nachwies. Erst 1805 zeigte Gay-Lussac, dass 2 Vol H und 1 Vol. O zu Wasser sich vereinigen.

Das Wasser entsteht 1) Bei der Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff. Beide Gase können mit einander gemischt beliebig lange aufbewahrt werden, ohne dass sie sich verbinden, aber sobald man sie durch einen brennenden Körper entzündet, oder den elektrischen Funken hindurchschlagen lässt, vereinigen sie sich augenblicklich mit heftigem Knall und starker Explosion. Eine Mischung beider Gase in dem Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden, heisst daher Knallgas. Wegen der gewaltigen Explosion dürfen nie grössere Mengen Knallgas entzündet werden. Für die Knallgasgebläse (s. S. 58) wendet man zwei getrennte Behälter für die beiden Gase an und lässt sie sich erst direct vor der Flamme mischen, es würde sonst unweigerlich durch die hohe Temperatur, welche die Vereinigung hervorbringt, das ganze Gemisch sich entzünden und explodiren.

2) Entsteht Wasser, wenn Wasserstoff in der Luft brennt. Natürlich ist es nur der Sauerstoff der Luft, welcher die Verbrennung unterhält. Die Wärmeentwicklung, welche das brennende Gas hervorbringt, ist gross genug, um das nachströmende Gas zum Glühen zu erhitzen und so seine weitere Vereinigung mit Sauerstoff zu bewirken.

3) Entsteht Wasser, wenn man Wasserstoff über glühendes Kupferoxyd oder Eisenoxyd leitet, die Metalloxyde werden in der Glühhitze durch Wasserstoff reducirt:



4) Entsteht Wasser, wenn sauerstoffhaltige Körper, welche ihren Sauerstoff leicht abzugeben vermögen, mit nascirendem Wasserstoff zusammentreffen; Wasserstoff *in statu nascendi* wirkt also ebenfalls reducirend.

Das in der Natur vorkommende Wasser ist nicht rein, es enthält viele Stoffe aufgelöst. Um es rein zu erhalten, muss das natürliche Wasser destillirt werden. Das reinste

in der Natur vorkommende Wasser ist das Regen- und Schneewasser.

Kühlt man Wasser unter  $0^{\circ}$  ab, so gefriert es, es wird Eis, und erwärmt man es auf  $100^{\circ}$ , so kocht es. Das Kochen besteht darin, dass am erhitzten Boden des Gefässes sich Wasserdampfblasen bilden, welche durch die Flüssigkeit hindurchgehen und in der Luft verschwinden.

Das Wasser dehnt sich wie alle Körper durch Wärme aus und zieht sich durch Abkühlen zusammen. Die Ausdehnung desselben ist aber mit dem Steigen der Temperatur nicht stets correspondirend, und man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man Wasser in einer mit einer Capillarröhre versehenen Glaskugel erwärmt. Hat das Wasser ursprünglich die niedrigste Temperatur, die es ohne sich in Eis zu verwandeln besitzen kann, nämlich  $0^{\circ}$ , so beobachtet man eine Zusammenziehung desselben mit steigender Temperatur, bis es  $4^{\circ}$  warm ist, dann erst findet eine allmälige continuirliche Ausdehnung statt, so dass es erst bei  $9^{\circ}$  dasselbe Volum einnimmt, wie bei  $0^{\circ}$ . Wasser von  $4^{\circ}$  besitzt demnach die grösste Dichtigkeit, und das Gewicht eines Cubikcentimeters solchen  $4^{\circ}$  warmen Wassers hat man als Gewichtseinheit jetzt fast allgemein angenommen, es ist das Gramm. Beim Uebergange in Eis dehnt sich das Wasser sehr stark aus, ein Cem. Eis wiegt nur etwa 0.9 Gr. Daher schwimmt das Eis auf dem Wasser. Beim Schmelzen des Eises tritt nicht nur eine Volumverminderung ein, sondern auch eine Absorption von Wärme. Wenn man 1 Kgr. Wasser von  $0^{\circ}$  und 1 Kgr. Wasser von  $79^{\circ}$  mit einander mischt, erhält man 2 Kgr. von der Temperatur  $39,5^{\circ}$ . Aber wenn man 1 Kgr. Eis von  $0^{\circ}$  und ein Kgr. Wasser von  $79^{\circ}$  mit einander mischt, so erhält man 2 Kgr. Wasser von der Temperatur  $0^{\circ}$ . Um das Eis zu schmelzen, es in Wasser zu verwandeln, war also eine Wärmemenge erforderlich, die eine gleiche Quantität Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $79^{\circ}$  erwärmen konnte. Man sagt daher, beim Schmelzen des Eises werden 79 Wärmeeinheiten verbraucht, latent. Gefriert Wasser, so wird dieselbe Wärmemenge wieder bemerkbar, frei.

Nicht nur Wasser, sondern alle Körper binden Wärme, machen Wärme latent, wenn sie aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, und machen Wärme frei, wenn sie

fest werden. Die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um irgend einen festen Körper in den flüssigen Zustand überzuführen, ist jedoch bei den verschiedenen Körpern verschieden.

Desgleichen wird Wärme latent, sobald ein fester Körper, z. B. ein Salz, in einer Flüssigkeit sich löst. Durch das Auflösen wird ja der feste Körper in den flüssigen Zustand übergeführt. Daher findet stets beim Lösen eines Salzes in Wasser eine Abkühlung statt, die von der Schnelligkeit, mit welcher die Lösung erfolgt, abhängt. Werden Schnee von 0° und Kochsalz von 0° mit einander gemischt, so entsteht eine flüssige Salzlösung. Sowohl der Schnee als auch das Kochsalz brauchten aber eine gewisse Wärmemenge, um sich zu verflüssigen. Diese Wärmemenge ist ihnen von aussen nicht zugeführt worden, sie haben sie daher sich selbst entzogen, sie haben ihre Temperatur unter 0° erniedrigt. Eine concentrirte Kochsalzlösung gefriert erst bei -21°, und soweit kann sich auch beim Mischen von Schnee und Kochsalz die Temperatur erniedrigen. Eine solche Mischung nennt man Kältemischung. Sie wird häufig bei chemischen Operationen benutzt.

Ebenso wird beim Uebergange von Wasser von 100° in Dampf von 100° eine bedeutende Wärmemenge latent, welche bei Verflüssigung des Dampfes wieder frei wird. 1 Kgrm. Wasserdampf von 100° ist im Stande, 5,36 Kgrm. Wasser von 0° auf 100° zu erhöhen, oder 536 Kgrm. um 1°. Zur Bildung von Wasserdampf waren demnach 536 Wärmeeinheiten erforderlich.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet das Wasser, verwandelt es sich also in Dampf. Diese Dampf-bildung muss nothwendigerweise von einer Wärmebindung begleitet sein, und die kühlere Temperatur der Küstenländer rührt von der Verdunstung des Meeres her. Selbst Eis verdunstet. Die Verdunstung nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Der gebildete Dampf übt wie alle Gase einen Druck aus, den man Spannkraft oder Tension des Dampfes nennt. Man kann die Tension dadurch messen, dass man einige Tropfen Wasser in ein Barometer steigen lässt und das Sinken des Quecksilbers beobachtet. Man hat gefunden, dass in Millimetern gemessen die Tension des Wasserdampfs folgende ist:

bei - 20° = 0.927 Mm.	bei 60° = 148.791 Mm.
bei 0° = 4.600 Mm.	bei 80° = 354.280 Mm.
bei 20° = 17.391 Mm.	bei 90° = 525.450 Mm.
bei 40° = 54.901 Mm.	bei 100° = 760.000 Mm.

Wir sehen also, dass die Tension mit steigender Temperatur sehr rasch zunimmt, und dass das Kochen dann eintritt, wenn die Spannkraft des Dampfes gleich ist dem Druck der Atmosphäre. Nun ist aber der Atmosphärendruck nicht überall derselbe, nur auf dem Meeresspiegel ist er durchschnittlich 760 Mm., auf hohen Bergen ist er bei weitem geringer, auf dem Gipfel des Montblanc z. B., in einer Höhe von 4770 Metern, nur 417 Mm. Einen solchen Druck überwindet aber der Wasserdampf schon bei 84°, und daher kocht das Wasser auf dem Montblanc bei 84°. Man kann daher durch den Siedepunkt des Wassers Höhenmessungen ausführen.

Unter höherem Druck als dem einer Atmosphäre wird der Siedepunkt des Wassers höher als bei 100° liegen, aus der Tension des Dampfes über 100° kann man alsdann den Siedepunkt leicht ersehen. So besitzt Wasserdampf die Tension von

1.5 Atmosphären	bei 111.7°	6 Atmosphären	bei 159.2°
2.0	—	— 120.6°	8 — — 170.8°
3.0	—	— 133.9°	10 — — 180.3°
4.0	—	— 144.0°	20 — — 213.0°

Das reine Wasser ist in dünneren Schichten farblos, in sehr dicken Schichten blau gefärbt, wie man an den tiefen klaren Alpenseen beobachten kann. Es löst sehr viele feste Körper auf und ist daher das gewöhnlichste Lösungsmittel. Meist sind die Körper in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, wenn man daher so viel von einem Körper als möglich in heissem Wasser aufgelöst, eine heisse gesättigte Lösung hergestellt hat, diese Lösung dann erkalten lässt, so kann nur der Theil, welcher im kalten Wasser löslich ist, in der Lösung bleiben, der Ueberschuss muss sich ausscheiden. 100 Theile siedendes Wasser lösen z. B. 160 Theile Salpeter, während 100 Theile kaltes Wasser nur 15 Theile lösen. Hat man sich eine heisse gesättigte Salpeterlösung hergestellt, so müssen beim Erkalten derselben  $\frac{9}{10}$  sich ausscheiden. Diese Ausscheidung geschieht gewöhnlich in Krystallen, und man benutzt daher das Lösen und Sichausscheidenlassen der Stoffe meist, um sie krystallin zu erhalten. In gleicher Weise, langsamer, aber in

schönerer und besser ausgebildeter Form erhält man die Krystalle, wenn man das Lösungsmittel, in unserem Falle Wasser, verdunsten lässt. Es geht dabei das Lösungsmittel allmählig als Dampf fort, und die feste Substanz findet schliesslich nicht genügend Lösungsmittel vor um in Lösung bleiben zu können.

Auch viele Flüssigkeiten lösen sich in Wasser und ebenso löst sich das Wasser in den betreffenden Flüssigkeiten (Alkohol, Aether etc.). Findet diese gegenseitige Löslichkeit in allen Verhältnissen statt, so sagt man, die Flüssigkeiten mischen sich mit einander (Alkohol und Wasser). Endlich löst das Wasser in mehr oder minder hohem Grade die Gase (Ammoniak und Salzsäure sehr reichlich, Wasserstoff und Sauerstoff sehr wenig); die Gase werden vom Wasser absorbiert.

Manche Körper, namentlich Salze, enthalten, auch wenn sie ganz trocken sind, ein oder mehrere Molecüle Wasser, welche beim Erwärmen der Salze fortgehen, man nennt solches Wasser Krystallwasser. So enthält die krystallisirte Soda 63 Proc. Krystallwasser. Zuweilen verlieren die Krystalle schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Krystallwassers, welches in Dampfform weggeht, sie verlieren dadurch ihren Glanz und werden matt, man sagt, sie verwittern. Die krystallisirte Soda verwittert an der Luft. Andere Salze dagegen, welche durch hohe Temperatur wasserfrei gemacht worden sind, ziehen Wasser aus der Luft an, werden feucht und zerfliessen zuletzt. Solche Salze sind hygroscopisch.

Wasser, welches in Dampf übergeht, vergrössert dadurch sein Volumen ausserordentlich stark. So liefert ein Volum Wasser von 100° 1696 Volum Wasser Dampf von derselben Temperatur. Der Wasserdampf ist farblos und durchsichtig, wie Sauerstoff, Luft etc. Wenn er aber mit Luft gemischt sich abkühlt, so entstehen kleine Bläschen flüssigen Wassers, und aus solchen Bläschen bestehen die Nebel, Wolken etc., die allmählig, namentlich bei stärkerer Abkühlung sich zu Tropfen vereinigen und als Regen auf die Erde fallen.

Im gewöhnlichen Wasser sind einige Salze, namentlich Kalksalze, aufgelöst, ausserdem Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft. Wasser, welches auf 100000 Theile mehr als 6 Theile Kalksalze aufgelöst enthält, nennt man

hart, im anderen Falle heisst es weich. Allzu hartes Wasser ist ungesund, ebenso aber auch reines, d. h. destillirtes Wasser, welches ausserdem fade schmeckt. Ein gewisser Gehalt des Wassers an Salzen und an Kohlensäure ist nothwendig.

Man unterscheidet von natürlichen Wässern:

1) Regen- und Schneewasser, welches fast chemisch rein ist und nur Sauerstoff und Stickstoff (aus der Luft) und geringe Spuren von salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammonium enthält. Man kann es in sehr vielen Fällen statt des destillirten Wassers anwenden.

2) Flusswasser. Ausser Verunreinigungen, die darin nur suspendirt, nicht gelöst sind, wie Thon, feiner Sand, enthält es neben den oben bereits erwähnten Stoffen Kohlensäure, die Carbonate und Sulfate des Calciums und Magnesiums, Chlornatrium und Spuren von Eisensalzen. Unterhalb von Städten enthält es auch organische Stoffe, von den Abfällen der Stadt herrührend. Es ist fast stets ein weiches Wasser.

3) Quell- und Brunnenwasser, das eigentliche Trinkwasser, enthält mehr Kohlensäure als die beiden ersten Wasser, daher sein erfrischender Geschmack. Ferner enthält es die vorher genannten Salze aufgelöst. Die in ihm aufgelösten Kalksalze, welche seine Härte bestimmen, sind für die häusliche Verwendung von grossem Einfluss. Man unterscheidet die Härte in temporäre und bleibende Härte. Es ist nämlich das Calciumcarbonat in reinem Wasser ganz unlöslich, aber in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich. Die Kohlensäure des Wassers geht aber beim Kochen desselben fort, und das Calciumcarbonat scheidet sich aus. Wenn man daher solches Wasser aufkocht, so fällt alles Calciumcarbonat aus der Lösung heraus, und es bleibt nur das Calciumsulfat in Lösung. Nun kann man die Härte des Wassers, also die Menge der aufgelösten Calciumsalze auf einfachem Wege mit einer Lösung von Seife in verdünntem Weingeist bestimmen (10 Grm. getrocknete Seife werden in 500 Grm. Alkohol gelöst und die Lösung mit destillirtem Wasser auf 1000 Ccm. verdünnt). So lange nämlich in dem zu untersuchenden Wasser Calciumsalze enthalten sind, entsteht auf Zusatz der Seifenlösung ein flockiger Niederschlag (Kalkseife), und die Flüssigkeit bildet beim Umschütteln keinen Schaum. Erst nach Ausfällung alles Calciums schäumt die Flüssigkeit beim Umschütteln. Hat man daher die Härte des Wassers bestimmt, und kocht man einen anderen Theil desselben auf und bestimmt dessen Härte, so erhält man in der ersten Probe die Gesamthärte, in der zweiten die bleibende Härte, und in der Differenz beider die temporäre Härte des Wassers.

Organische Stoffe dürfen in gutem Trinkwasser nicht enthalten sein. Man erkennt sie, indem man entweder etwas Wasser verdampft und den Rückstand glüht, wodurch dieser durch die Zersetzung der organischen Stoffe sich schwärzt, verkohlt; oder indem man das Was-

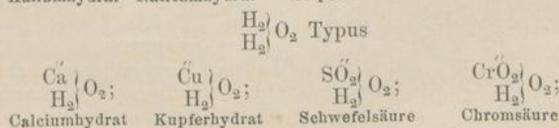
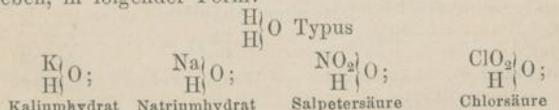
ser mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung) versetzt, wobei die anfangs geröthete Flüssigkeit bald farblos wird. Man beseitigt diese Stoffe theilweise, wenn man solches Wasser durch frisch geprühte Holzkohle filtrirt. Ebenso wenig darf gutes Trinkwasser mehr als geringe Spuren von Ammoniak, von salpétrig- und salpetersauren Salzen, welche durch Verwesung der organischen Stoffe in dasselbe gelangen, enthalten. Man schreibt die Entstehung von Typhus- und anderen Epidemien dem Genuss solchen durch organische Stoffe oder die erwähnten Stickstoffverbindungen verunreinigten Wassers zu.

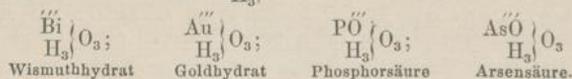
4) Mineralwässer, die ausserordentlich verschieden in Bezug auf den Gehalt an fremden Stoffen sind. Ist ihre Temperatur höher als die Durchschnittstemperatur des Ortes, so heissen sie Thermen. Enthalten sie sehr viel freie Kohlensäure, so dass diese in Blasen entweicht, so heissen sie Sauerlinge. Enthalten sie bedeutendere Mengen von Magnesiumverbindungen, so heissen sie Bitterwässer; enthalten sie Schwefelwasserstoff, Schwefelwässer; Kochsalzhaltige heissen Soolwässer, Eisenhaltige Stahlwässer. So giebt es noch Bromwässer, Jodwässer, alkalische Wässer, Borsäurewässer etc. etc.

5) Meerwasser enthält etwa 3.5 Proc. feste Stoffe aufgelöst und hat ein spec. Gew. von 1.0275. An Kochsalz allein enthält es 2.7 Proc., ferner Brom- und Jodverbindungen, Calcium- und Magnesiumverbindungen und viele andere.

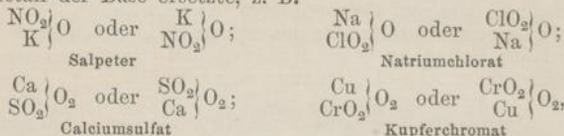
Im Wasser HOH kann ein Atom H durch Elemente und durch Atomgruppen vertreten werden, z. B. in einem Mol. durch das einwerthige Natrium (Na), es entsteht NaOH Natriumhydrat, oder durch die Atomgruppe NO<sub>2</sub>, es entsteht NO<sub>2</sub>OH Salpetersäure, ferner in zwei Mol. durch das zweiwerthige Kupfer (Cu), es entsteht Cu(OH)<sub>2</sub> Kupferhydrat, oder die Atomgruppe SO<sub>2</sub>, es entsteht SO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> Schwefelsäure. Endlich in drei Mol. durch das dreiverthige Wismuth (Bi): Bi(OH)<sub>3</sub> Wismuthhydrat, oder die dreiverthige Gruppe PO: PO(OH)<sub>3</sub> Phosphorsäure.

Man hat daher das Wasser gleichsam als Typus für alle diese Verbindungen aufgefasst, und, um die Gleichmässigkeit in der chemischen Schrift anzudeuten, sie alle nach einem Schema geschrieben, in folgender Form:

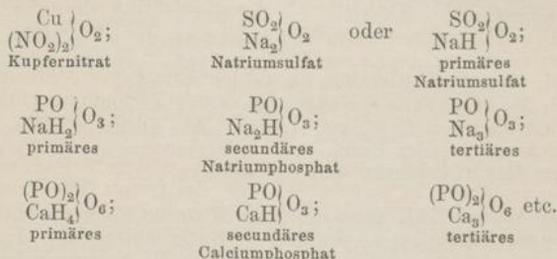


$$\begin{matrix} H_2 \\ H_3 \end{matrix} O_3 \text{ Typus}$$


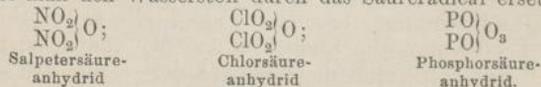
Die Salze hat man alsdann in der Weise bezeichnet, dass man den Wasserstoff der Base durch den Säurerest, welcher Säureradical benannt wurde, oder den Wasserstoff der Säure durch das Metall der Base ersetzte, z. B.



ferner



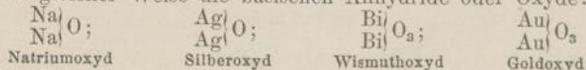
Die Anhydride der Säuren wurden alsdann dadurch bezeichnet, dass man den Wasserstoff durch das Säureradical ersetzte:



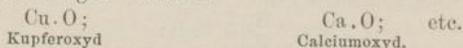
Die Anhydride der zweibasischen Säuren liessen sich dann einfacher schreiben:



In gleicher Weise die basischen Anhydride oder Oxyde:

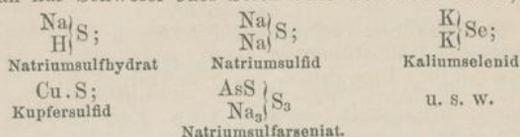


und die zweiwerthigen einfacher

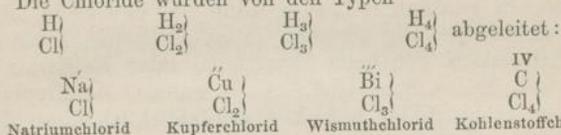


Aber nicht nur die sauerstoffhaltigen Verbindungen hat man so in ein System zu fassen gesucht, sondern auch alle anderen Verbindungen.

Die Schwefelverbindungen und die Verbindungen der dem Schwefel sehr nahe stehenden Elemente, Selen (Se) und Tellur (Te), hat man wie die Sauerstoffverbindungen gruppirt, für den Sauerstoff hat man nur Schwefel oder Selen oder Tellur zu setzen, z. B.



Die Chloride wurden von den Typen



Den Chloriden entsprechen natürlich die Bromide, Jodide, Fluoride.

Die Stickstoffverbindungen wurden vom Typus Ammoniak  $\text{NH}_3$  abgeleitet, je nach der Menge der in der Verbindung enthaltenen Stickstoffatome als einfaches, zweifaches, dreifaches etc. Molecül genommen.

In diesem Buche werden wir diese typische Schreibweise der Verbindungen nicht anwenden, weil das Gesetz der Substitution ebenso klar aus der von uns gebrauchten Schreibweise hervorgeht, und diese ausserdem kürzer und übersichtlicher ist.

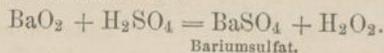
Das Wasser wird durch sehr starke Hitze zersetzt. Wirft man eine geschmolzene Platinkugel in Wasser, so sieht man Gasbläschen aufsteigen, die aus Knallgas bestehen. Bei einer Temperatur, die über  $2500^\circ$  liegt, können sich Wasserstoff und Sauerstoff nicht zu Wasser vereinigen. Daher befinden sich in der viel heisseren Sonne beide Stoffe neben einander, ohne sich verbinden zu können.

#### Wasserstoffsperoxyd $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Moleculargew. 34; Volumgew. unbekannt.

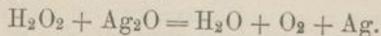
Ausser dem Wasser ist noch eine Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff bekannt, welche wir uns durch Substitution eines H im Wasser durch das Hydroxyl OH entstanden denken können, das Wasserstoffsperoxyd  $\text{HO}^-\text{OH}$ . Es bildet sich in sehr kleiner Menge in allen Processen, wo Ozon sich bildet. Man stellt es dar durch

Zersetzung von Bariumsuperoxyd  $\text{BaO}_2$  mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure:



Bariumsulfat.

Die so erhaltene verdünnte Lösung wird durch Verdunstenlassen unter der Luftpumpe concentrirt und stellt schliesslich eine syrupdicke, farblose und geruchlose, bitter-schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,45 vor, die selbst bei  $-30^\circ$  nicht erstarrt. Es ist leicht zersetzbar und wirkt bleichend. In verdünnter Lösung kann man es kochen, ohne dass es sich vollständig zersetzt, in concentrirtem Zustande jedoch zersetzt es sich beim Erwärmen unter Explosion in Wasser und freien Sauerstoff. Auch manche Metallpulver, wie Platin, Gold, Silber bewirken augenblicklich diese Zersetzung unter stürmischer Gasentwicklung, einige Metalloxyde, wie Silberoxyd und Quecksilberoxyd zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd und werden dadurch selbst zersetzt. Schüttet man etwas Silberoxyd in eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so beginnt sogleich Sauerstoffentwicklung und nach kurzer Zeit ist alles  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  in metallisches Silber verwandelt:



Aehnlich zersetzend wirkt das Wasserstoffsuperoxyd auf andere Stoffe, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, es selbst verliert seinen Sauerstoff und veranlasst auch die Reduction der anderen Stoffe; so wird eine Lösung von Kaliumhyper-manganat (welche tiefroth gefärbt ist), wenn sie mit Schwefelsäure angesäuert ist, durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt.

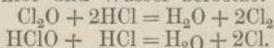
Auf eine Lösung von Jodkalium wirkt  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht ein. Setzt man aber einige Tropfen Eisenvitriollösung, welches für sich ebenfalls ohne Einwirkung auf Jodkalium ist, hinzu, so wird sofort Jod ausgeschieden, welches durch Stärkekleister sichtbar wird. Noch leichter wird Wasserstoffsuperoxyd daran erkannt, dass, wenn es mit etwas Chromsäurelösung und Aether geschüttelt wird, es eine intensive Blaufärbung des Aethers bewirkt (s. Chrom). Auf diese Weise kann man die geringsten Spuren von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachweisen.

Verbindungen des Sauerstoffs mit den Halogenen.

Mit Ausnahme des Fluors verbinden sich die Halogene mit dem Sauerstoff (oder Hydroxyl), und zwar jedes in mehreren Verhältnissen, und erzeugen so Säuren oder Anhydride.



zerfällt. Es ist leicht in Wasser löslich und wirkt stark oxydirend und bleichend. Durch Salzsäure wird das Anhydrid wie die unterchlorige Säure in Chlor und Wasser zersetzt:

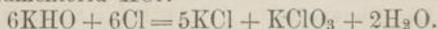


Das Brom und das Jod bilden kein entsprechendes Anhydrid.

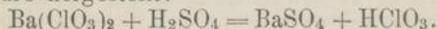
Chlorige Säure,  $\text{HClO}_2$ , ist nur in ihren Salzen bekannt. Ihr Anhydrid,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , entsteht durch Reduction der Chlorsäure. Man erwärmt ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Arsenigsäureanhydrid, welches mit Salpetersäure angerührt ist, und fängt die Dämpfe in einem auf  $-20^\circ$  abgekühlten Gefässe auf. Es ist eine rothbraune, bei etwa  $0^\circ$  siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, deren Dämpfe grüngelb sind und beim Erwärmen mit äusserster Heftigkeit explodiren.

Diese Verbindung hat kein Analogon beim Brom und Jod.

**Chlorsäure**,  $\text{HClO}_3$ . Auch sie ist in reinem Zustande nicht bekannt, sondern nur in wässriger Lösung. Ihre Salze entstehen neben den Chloriden, wenn man auf die Hydrate vieler Metalle Chlor in der Wärme einwirken lässt; so giebt z. B. Kaliumhydrat,  $\text{KHO}$ , mit Chlor Kaliumchlorat  $\text{KClO}_3$ , neben Kaliumchlorid  $\text{KCl}$ :



Eine Lösung der freien Säure wird durch Zersetzung des Bariumchlorats, welches man in Wasser gelöst hat, mittelst Schwefelsäure hergestellt:



Bariumchlorat

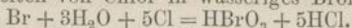
Bariumsulfat.

Das Bariumsulfat ist vollständig unlöslich und scheidet sich aus, während die Chlorsäure im Wasser gelöst bleibt.

Im Vacuum verdunstet kann diese Lösung bis zum spec. Gew. 1.282 concentrirt werden und enthält dann auf 1 Theil Säure etwa 1.5 Theile Wasser. Versucht man sie noch weiter zu concentriren, so zersetzt sie sich. Diese Lösung stellt eine farblose und geruchlose, syrupartige Flüssigkeit vor, welche stark oxydirend wirkt, Phosphor, Alkohol und Papier anzündet, und schon bei  $40^\circ$  sich zersetzt in Sauerstoff, Chlor und Ueberchlorsäure. Ihre Salze mit Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt liefern das Chlorsäure-Chlorigsäureanhydrid,  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ , welches Unterchlorsäure genannt wird, ein bei  $-20^\circ$  sich condensirendes, äusserst explosives Gas ist und von Basen in chlorigsaure und chlorsaure Salze umgewandelt wird.

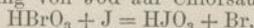
Der Chlorsäure entsprechen die Bromsäure und die Jodsäure.

Bromsäure,  $\text{HBrO}_3$ , kann analog der Chlorsäure erhalten werden (also durch Einwirkung von Brom auf Kaliumhydratlösung), und durch Einleiten von Chlor in wässriges Brom:

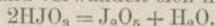


Sie ist in jeder Beziehung der Chlorsäure ähnlich.

**Jodsäure,  $\text{HJO}_3$ .** Entsteht analog den beiden vorigen, ausserdem durch Einwirkung von Jod auf Chlorsäure und Bromsäure:



und durch Auflösen von Jod in sehr concentrirter Salpetersäure. Sie kann aus ihrer wässrigen Lösung durch Verdunsten rein erhalten werden, und stellt alsdann farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle dar, die selbst bei  $100^\circ$  noch nicht verändert werden. In wässriger Lösung ist die Jodsäure ein kräftiges Oxydationsmittel. Bei  $170^\circ$  spaltet sie Wasser ab und verwandelt sich in das Anhydrid:  $\text{J}_2\text{O}_5$ .



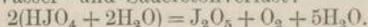
Das Jodsäureanhydrid,  $\text{J}_2\text{O}_5$ , ist ein weisses Pulver, welches bei  $300^\circ$  in seine Bestandtheile, Jod und Sauerstoff, zerfällt und in Wasser unter Rückbildung von Jodsäure löslich ist.

**Ueberchlorsäure,  $\text{HClO}_4$ .** Ihre Entstehungsweise aus der Chlorsäure beim Erwärmen derselben ist bereits angegeben. Gewöhnlich stellt man sie dar aus dem ueberchlorsauren Kalium, dessen Bereitung wir später kennen lernen werden, indem man 1 Theil dieses Salzes mit 4 Theilen Schwefelsäure übergiesst und vorsichtig destillirt, bis die übergelassenen Tropfen nicht mehr in der Vorlage erstarren. Das erstarrte Destillat wird abermals der Destillation unterworfen, und man erhält daraus 1) eine bei  $110^\circ$  siedende, farblose, an der Luft rauchende, sehr stark ätzende Flüssigkeit, welche die reine Ueberchlorsäure  $\text{HClO}_4$  ist; 2) eine bei  $203^\circ$  siedende, dicke, ölige, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, welche Ueberchlorsäure mit 2 Mol. Wasser ist:  $\text{HClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die reine Ueberchlorsäure zieht begierig Wasser aus der Luft an und bringt in Wasser getropfelt ein starkes Zischen hervor. Mit wenig Wasser zusammengebracht liefert sie lange nadelförmige Krystalle, welche an der Luft rauchen und zerfließen. Diese haben die Zusammensetzung  $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Der Destillation unterworfen spalten sie sich in zwei Flüssigkeiten, von denen die eine die bei  $110^\circ$  siedende Ueberchlorsäure, die andere die bei  $203^\circ$  siedende Ueberchlorsäure  $+ 2\text{H}_2\text{O}$  ist. Wir erkennen, dass das erste rohe, in der Vorlage erstarrte Destillat nichts anderes war als  $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Die wasserfreie Ueberchlorsäure zersetzt sich sehr leicht, sie kann nicht aufbewahrt werden, weil sie nach etwa 8—14 Tagen selbst im Dunkeln freiwillig unter heftiger Explosion zerfällt. Sie entzündet unter Explosion Kohle, Holz, Papier und andere organische Stoffe

Der Ueberchlorsäure entsprechen die Ueberbromsäure und die Ueberjodsäure.

**Ueberjodsäure**,  $\text{HJO}_4$ , erhält man durch Einwirkung von Jod auf Ueberchlorsäure. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt die Säure mit 2 Mol. Wasser,  $\text{HJO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sie ist in Wasser sehr löslich, sogar zerfliesslich, verliert ihr Krystallwasser nicht, ohne sich zu zersetzen. Sie schmilzt nämlich bei  $130^\circ$  und verwandelt sich dabei allmählig, schneller bei  $200^\circ$  in Jodsäureanhydrid unter Wasser- und Sauerstoffverlust:



Wir ersehen jetzt, dass die Affinität der drei Halogene zum Sauerstoff vom Chlor zum Jod wächst. Die niedrigeren Sauerstoffverbindungen des Chlors sind beim Brom und Jod unbekannt, die höheren dagegen bei den beiden letzteren stabiler. Das Brom macht das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen frei, das Jod macht Chlor und Brom frei. Bei den Wasserstoffverbindungen der Halogene war das Verhältniss umgekehrt, Chlor setzte das Brom und das Jod, Brom wiederum das Jod in Freiheit.

### Schwefel S.

Atomgewicht 32. Moleculargewicht 64.

Der Schwefel ist in der Natur ausserordentlich verbreitet. Er findet sich sowohl in freiem Zustande als gediegener Schwefel, als auch in vielen Verbindungen. Frei kommt er besonders in der Nähe thätiger oder erloschener Vulcane vor, so namentlich in Sicilien, in Neapel, in Spanien. In Verbindungen kommt er sowohl mit Metallen (Kiese, Glanze, Blenden genannt) als auch mit Metallen und Sauerstoff als Sulfat vor. Hervorzuheben sind: Schwefeleisen (Schwefelkies), Schwefelblei (Bleiglanz), Schwefelkupfer (Kupferkies), Schwefelzink (Zinkblende), ferner Calciumsulfat (Gips) etc. Endlich ist der Schwefel auch in einigen Pflanzen- und Thierstoffen enthalten, wie im Senföl, Knoblauchöl, im Eiweiss, im Horn, in den Haaren.

Der reine Schwefel wird gewöhnlich aus dem in der Natur vorkommenden gediegenen Schwefel bereitet. es besteht daher der Process der Gewinnung nur in einer Reinigung. Meist wird er schon an Ort und Stelle durch Schmelzen

von den erdigen Beimengungen befreit und kommt als sog. Rohschwefel in den Handel. Der Rohschwefel wird nochmals gereinigt, rectificirt oder raffinirt, und zwar durch Destillation. Die Destillation geschieht aus einem grossen, mit einem Helm versehenen gusseisernen Kessel, aus welchem ein weites Rohr in eine gemauerte Kammer, die sog. Schwefelkammer führt. Geschieht die Destillation rasch, so steigt in der Kammer die Temperatur so hoch, dass der Schwefel darin geschmolzen bleibt. Er wird durch einen am Boden der Kammer befindlichen Ausfluss abgelassen und in hölzerne konische Formen gefüllt und kommt dann als Stangenschwefel (*Sulfur citrinum*) in den Handel. Wird jedoch die Destillation langsam geführt, so ist die hohe Temperatur und die latente Wärme des Schwefeldampfes nicht im Stande, die Temperatur der Kammer über den Schmelzpunkt des Schwefels zu erhöhen, der in die Kammer tretende Schwefeldampf wird dann sogleich zu festem Schwefel condensirt, der als feinstes Pulver auf den Boden fällt und die sog. Schwefelblumen, *Floressulfuris*, *sulfur sublimatum*, bildet.

Man kann den Schwefel auch aus dem Schwefelkies  $\text{FeS}_2$  gewinnen. Beim Erhitzen verliert dieser einen Theil des Schwefels, der als Dampf entweicht.

Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelber, spröder, beim Reiben stark elektrisch werdender Körper. Er besitzt einen sehr schwachen, eigenthümlichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, ein wenig löslich in Alkohol und Aether, reichlich in Schwefelkohlenstoff. Kühlt man den Schwefel auf  $-50^\circ$  ab, so wird er fast farblos, erhitzt man ihn dagegen, so schmilzt er zu einer gelben, dünnen Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen sich dunkler färbt und bei etwa  $160^\circ$  braun und zähflüssig wird. Die Zähflüssigkeit des Schwefels beim Erhitzen steigert sich noch bis zu  $230^\circ$ , bei welcher Temperatur man das Gefäss umkehren kann, ohne dass der Schwefel herausfliesst. Von da ab wird er wieder dünnflüssiger, bis er bei  $448^\circ$  siedet und sich in einen bräunlich gelben Dampf verwandelt. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist bei  $500^\circ$  96 (also dreimal zu gross), erst bei  $1000^\circ$  ist es 32 ( $H=1$ ). Die Destillation des Schwefels muss unter Ausschluss der Luft geschehen.

Der natürlich vorkommende Schwefel bildet glänzende

rhombische Octaëder, welche das spec. Gew. 2.07 besitzen und bei  $114.5^{\circ}$  schmelzen. Ebenso krystallisirt der Schwefel aus Schwefelkohlenstoff. Wenn man aber eine grössere Menge Schwefel zum Schmelzen erhitzt hat, langsam erkalten lässt, und ehe die ganze Masse erstarrt ist, die starre Decke durchstösst und den im Innern der Masse noch flüssigen Schwefel abgiesst, so beobachtet man den Schwefel im Innern des Kuchens in langen, dünnen, monoklinen Prismen vom spec. Gew. 1.98 krystallisirt, die erst bei  $120^{\circ}$  schmelzen. Der Schwefel kann also in zwei Formen krystallisirt erhalten werden, er ist dimorph. Der prismatische Schwefel zerfällt allmählig bei gewöhnlicher Temperatur und sein Pulver ist nichts anderes als octaëdrischer Schwefel, ebenso geht der octaëdrische Schwefel kurz vor dem Schmelzen in prismatischen über. Der prismatische Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff und scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels octaëdrisch aus.

Der Stangenschwefel ist prismatisch krystallisirt. Wird solcher Schwefel längere Zeit in der warmen Hand gehalten, so knistert er stark und zerfällt, theils weil bei dem schlechten Wärmeleitungsvermögen des Schwefels die Ausdehnung desselben ungleichmässig ist, namentlich aber, weil die Molecüle desselben bei der Neigung, sich bei gew. Temperatur octaëdrisch zu ordnen, gewissermaassen in einem gespannten Zustande, im labilen Gleichgewichte, sich befinden und leicht auseinander fallen.

Wenn man Schwefel bis nahe zu seinem Siedepunkte erhitzt und dann in kaltes Wasser giesst, also schnell abkühlt, so wird er nicht sofort fest, sondern verwandelt sich in eine braune, durchsichtige, weiche, knetbare Masse, die allmählig erhärtet. Diese Masse löst sich nicht vollständig in Schwefelkohlenstoff, ein Theil bleibt in amorphem Zustande ungelöst zurück. Dieser amorphe Schwefel ist eine andere Modification des Schwefels, hat das spec. Gew. 1.95, geht aber durch Erhitzen auf  $100^{\circ}$  wieder in gewöhnlichen Schwefel über. Die Schwefelblumen bestehen zum Theil aus amorphem, unlöslichen Schwefel.

Wenn Schwefel aus seinen Verbindungen abgeschieden wird, erscheint er meist als feines, schmutzig weisses Pulver und heisst Schwefelmilch, *Lac sulfuris, sulfur praecipitatum*.

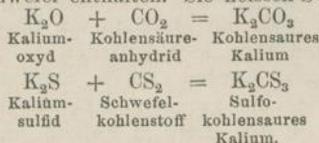
Wird Schwefel an der Luft auf  $260^{\circ}$  erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt mit blauer, kaum leuchtender

Flamme zu Schwefligsäureanhydrid  $\text{SO}_2$ . Er vereinigt sich mit den Halogenen und mit Phosphor direct und schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit fast allen Metallen beim Erhitzen. Diese Verbindungen heissen Sulfide. Mit Wasserstoff vereinigt er sich nicht direct.

Der Schwefel findet vielfache Anwendung. In der Medicin wird er als Schwefelblumen oder Schwefelmilch verwendet (namentlich gegen Krätze und andere Hautleiden). In der Technik dient er zuweilen noch zur Darstellung der Schwefelsäure, ferner zum Vulcanisiren des Kautschuks, zum Schwefeln des Weins, zur Darstellung der Zündhölzchen, des Schiesspulvers etc.

Die Verbindungen des Schwefels entsprechen meist in ihrer Zusammensetzung den Sauerstoffverbindungen, der Schwefel tritt in ihnen als zweiwerthiges Element auf und ist auch im Stande den Sauerstoff zu ersetzen. Ausgenommen sind die Schwefelverbindungen des Sauerstoffs selbst, in denen der Schwefel vier-, meist sogar sechswerthig ist.

Diejenigen Verbindungen, welche den Schwefel als zweiwerthiges Element enthalten, besitzen auch ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen. So fungiren z. B. die Sulfide mancher Metalle (Kalium, Natrium etc.) als Basen, die Sulfide der Nichtmetalle als Säureanhydride, und es entstehen durch Vereinigung zweier solcher Sulfide Salze, welche ganz analog den eigentlichen Sauerstoffsalzen zusammengesetzt sind, nur dass sie statt des Sauerstoffs Schwefel enthalten. Sie heissen Sulfosalze. Z. B.



(Beim Arsen, Antimon, Zinn werden wir solche Sulfosalze näher kennen lernen).

### 1) Verbindungen mit Wasserstoff.

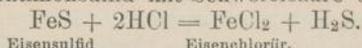
#### Schwefelwasserstoff $\text{H}_2\text{S}$ .

Moleculargewicht 34; Volumgewicht 17.

Der Schwefelwasserstoff kommt in der Natur in geringer Menge vor. Er entströmt in manchen vulkanischen Gegenden der Erde und ist in den sog. Schwefelwässern enthalten. Er entsteht, wenn Wasserdampf über siedenden Schwefel geleitet wird neben einer Säure des Schwefels, der Pentathionsäure,

ferner bei der Fäulnis organischer Stoffe (in den Senkgruben), endlich bei der Zersetzung einiger Sulfide durch Säuren.

Er wird dargestellt durch Uebergießen von Eisensulfid oder Antimonsulfid mit Schwefelsäure oder Salzsäure:



Eisensulfid                      Eisenchlorür.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, höchst unangenehm nach faulen Eiern riechendes Gas, welches durch einen Druck von 15 Atmosphären bei 10° zu einer Flüssigkeit condensirt werden kann. Er ist entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser: ( $\text{H}_2\text{S} + 3\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ). Er ist sehr giftig und wirkt hauptsächlich durch seine Sauerstoff entziehende Kraft.

Wasser löst etwa sein vierfaches Volum  $\text{H}_2\text{S}$ . Diese Lösung, welche den Geruch und die Wirkung des Gases besitzt, wird als sog. Schwefelwasserstoffwasser statt des Gases häufig benutzt. An der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefässen zersetzt es sich allmähig, indem  $\text{H}_2\text{S}$  durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser und freiem Schwefel oxydirt wird, das Schwefelwasserstoffwasser wird trübe. Ebenso wird der Schwefelwasserstoff durch oxydierende Mittel, wie Salpetersäure, zersetzt. Auch Chlor, Brom und Jod zersetzen ihn, indem sie sich mit dem Wasserstoff verbinden und den Schwefel frei machen, und wir haben auf diese Eigenschaft die Methode der Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure sich gründen sehen. Sehr viele Metallverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff in (unlösliche) Sulfide übergeführt. Ebenso verwandelt er die meisten Metalle in der Hitze in Sulfide unter Abscheidung eines ihm gleichen Volums Wasserstoff. Mit glühenden Metalloxyden bildet er Wasser und Sulfide.

**Wasserstoffsupersulfid.** Es scheidet sich als schwere, ölige, übelriechende Flüssigkeit ab, wenn sog. Calciumpolysulfid in überschüssige Salzsäure gegossen wird.

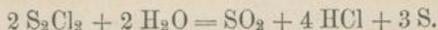
Das Calciumpolysulfid ist ein Gemenge von  $\text{CaS}_2$ ,  $\text{CaS}_3$  und  $\text{CaS}_5$  und wird durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel erhalten.

Das Wasserstoffsupersulfid zersetzt sich allmähig bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 60–70° in Schwefelwasserstoff und freien Schwefel. Seine Zusammensetzung ist daher nicht genau bekannt. Wahrscheinlich besteht die gelbe Flüssigkeit aus einem Gemenge von  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}_5$ .

## 2) Verbindungen mit den Haloiden.

Der Schwefel verbindet sich direct mit Chlor zu  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$  und  $SCl_4$ , mit Brom wahrscheinlich in ähnlichen Verhältnissen, doch sind die Verbindungen nicht in reinem Zustande zu erhalten, ebenso mit Jod.

**Schwefelchlorür**,  $S_2Cl_2$ , entsteht, wenn man Chlor über etwas erwärmten Schwefel leitet und die entstandene Flüssigkeit destillirt. Es ist eine bräunlich gelbe, unangenehm und reizend riechende, bei  $139^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser sich in Salzsäure, Schwefligsäureanhydrid und Schwefel zersetzt:



Sie raucht an der Luft. Ihr ähnlich ist das

**Schwefelchlorid**,  $SCl_2$ , welches durch weitere Chloreinleitung entsteht, sich ebenso durch Wasser zersetzt, aber nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, und das

Schwefeltetrachlorid,  $SCl_4$ , welches nur bei sehr niederen Temperaturen ( $-30^\circ$ ) beständig ist und schon bei  $-20^\circ$  anfängt, sich in  $SCl_2$  und  $Cl_2$  zu zerlegen. Dagegen ist es in Verbindung mit einigen Metallchloriden, wie Zinnchlorid, Arsen- und Antimonchlorid, beständig.

Schwefel löst sich in Brom in grosser Menge auf. Die entstehende Flüssigkeit riecht dem Chlorschwefel ähnlich.

Schwefel und Jod vereinigen sich unter Wärmeentwicklung, wenn ein Gemenge beider Stoffe gelinde erwärmt wird. Hervorzuheben ist Schwefeljodür,  $S_2J_2$ , *sulfur jodatum*, welches so dargestellt eine schwarzgraue, geschmolzene Masse ist, die durch Wasser sich zersetzt. Es findet in der Medicin gegen Hautkrankheiten Anwendung.

## 3) Verbindungen mit Sauerstoff.

Nur zwei Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff sind bekannt:

$SO_2$  Schwefligsäureanhydrid und

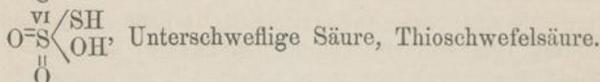
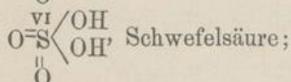
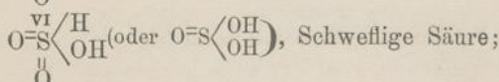
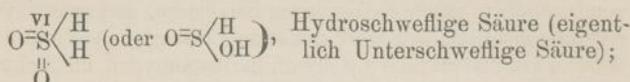
$SO_3$  Schwefelsäureanhydrid,

von denen in der ersten der Schwefel vierwerthig, in der zweiten sechswerthig auftritt. Dagegen giebt es eine ganze Reihe von Verbindungen zwischen Schwefel, Sauer-

stoff und Wasserstoff, welche sämmtlich Säuren sind, und fast stets den Schwefel als sechswerthiges Element erkennen lassen:

$H_2SO_2$  Hydroschweflige Säure;  $H_2SO_3$  Schweflige Säure  
 $H_2S_2O_3$  Unterschweiflige Säure;  $H_2SO_4$  Schwefelsäure.

Die Constitution dieser Säuren ist wahrscheinlich folgende:

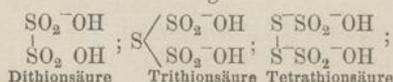


Es wäre somit in diesen Säuren das Schwefelatom zunächst mit 2 Sauerstoffatomen zur zweiwerthigen Gruppe  $SO_2$  verbunden, und die zwei freien Affinitäten des S in der hydroschwefligen Säure durch 2H, in der schwefligen Säure durch ein H und ein OH, in der Schwefelsäure durch zwei OH, und endlich in der unterschweifligen Säure durch ein OH und ein SH neutralisirt.

Ferner giebt es noch eine Reihe von Säuren des Schwefels, welche sämmtlich zwei H und sechs O, aber wechselnde Mengen von Schwefel enthalten und den gemeinsamen Namen Thionsäuren führen:

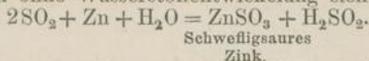
$H_2S_2O_6$  Dithionsäure,  
 $H_2S_3O_6$  Trithionsäure,  
 $H_2S_4O_6$  Tetrathionsäure.

In diesen Säuren sind zwei  $SO_2OH$  Gruppen enthalten, so dass folgende Constitutionsformeln aufgestellt werden können:



Hydroschweflige Säure,  $H_2SO_2$  oder  $SO_2 \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ , ist in freiem Zustande nur in wässriger Lösung bekannt und entsteht durch

Einwirkung von Zink auf in Wasser gelöstes Schwefligsäureanhydrid, wobei das Zink ohne Wasserstoffentwicklung sich auflöst:



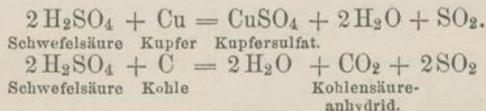
Sie bildet eine orangegelbe, unter Schwefelausscheidung leicht zersetzbare, stark reducirende Lösung, welche Indigo- und Lakmuslösung sofort entfärbt.

**Schweflige Säure**,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , ist nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihren Salzen (den Sulfiten) bekannt. Wenn sie aus ihren Salzen durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzt wird, so zerfällt sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid.

#### Schwefligsäureanhydrid $\text{SO}_2$

Moleculargewicht 64; Volumgewicht 32.

Das Schwefligsäureanhydrid, zuweilen auch schweflige Säure schlechtweg genannt, bildet sich vorzüglich beim Verbrennen von Schwefel oder von Schwefelverbindungen, ferner aus der Schwefelsäure durch Erhitzen derselben mit Metallen (mit Kupfer, Silber, Quecksilber etc.) oder mit Kohle:



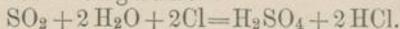
Man stellt das Schwefligsäureanhydrid im Kleinen durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer oder mit Holzkohle dar, in letzterem Falle erhält man es jedoch mit dem gasförmigen Kohlensäureanhydrid (und mit Kohlenoxyd) gemengt.

Es ist ein farbloses, stechend riechendes, zum Husten reizendes Gas, bei  $-10^\circ$  oder durch den Druck von zwei Atmosphären bei  $0^\circ$  zur Flüssigkeit condensirbar, welche das spec. Gew. 1.49 besitzt und bei  $-76^\circ$  erstarrt. Wasser absorbiert etwa sein 50faches Volumen des Gases und entlässt es vollständig beim Erwärmen. Die Lösung oxydirt sich an der Luft bald zu Schwefelsäure.

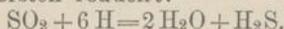
Mit Sauerstoff verbindet sich das Anhydrid unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht direct, wohl aber, wenn man beide Gase durch eine auf ca.  $300^\circ$  erhitzte und Platin-

schwamm enthaltende Röhre leitet. Es entsteht Schwefelsäureanhydrid  $\text{SO}_3$ .

In wässriger Lösung wird es durch Chlor, Brom, Jod in Schwefelsäure übergeführt:

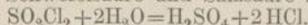


Ebenso wirken sauerstoffhaltige Verbindungen, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, welche also oxydirend wirken, wie Salpetersäure, Chromsäure etc., die schweflige Säure wird durch sie zu Schwefelsäure oxydirt, während diese Verbindungen durch das  $\text{SO}_2$  reducirt werden. Das Schwefligsäureanhydrid ist daher ein Reductionsmittel, es ist bestrebt, noch Sauerstoff aufzunehmen. Darauf beruht wahrscheinlich sein Vermögen, manche Pflanzenfarben zu bleichen. Auch verhindert es dadurch die Fäulniss. Andererseits wird das Schwefligsäureanhydrid durch nascirenden Wasserstoff bis zu Schwefelwasserstoff reducirt:



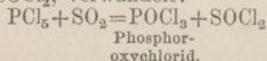
Mit trockenem Chlor vereinigt es sich im Sonnenlicht zu:

**Sulfurylchlorid**,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , einer farblosen, erstickend riechenden, an der Luft rauchenden, bei  $70^\circ$  siedenden Flüssigkeit, die durch Wasser in Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt wird:

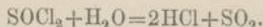


Durch Phosphorpentachlorid  $\text{PCl}_5$  wird Schwefligsäureanhydrid in

**Chlorthionyl**,  $\text{SOCl}_2$ , verwandelt:



Eine farblose, stechend riechende, bei  $78^\circ$  siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Salzsäure und Schwefligsäureanhydrid zersetzt wird:



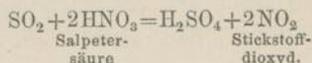
#### Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Moleculargewicht 98; Volumgewicht 24.5.

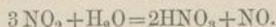
Die Schwefelsäure kommt frei in einigen vulkanischen Gewässern Südamerikas vor. (So enthält das Wasser des Rio Vinagre  $\frac{1}{10}$  Proc. an Säure.) In der Form von Salzen ist sie sehr verbreitet, namentlich als Calciumsulfat (Gips), auch als Eisensulfat (Vitriol). Ihre Entstehungsweise aus Schwefligsäureanhydrid ist oben angegeben worden.

Ihre Darstellung im Grossen geschieht auf folgende Weise. Schwefel oder mehr noch Schwefelkies (Eisenbisulfid  $\text{FeS}_2$ ) wird in Oefen verbrannt, das Verbrennungsproduct ( $\text{SO}_2$ ) mit Luft gemischt in grosse aus Bleiplatten zusammengesetzte Räume, Bleikammern, zugleich mit Salpetersäure und Wasserdampf geleitet. Dabei vollzieht sich ein ziemlich complicirter chemischer Process, bei welchem die Salpetersäure fortwährend regenerirt wird, so dass eine kleine Menge Salpetersäure genügt, eine sehr grosse Quantität Schwefelsäure zu erzeugen, und schliesslich der Sauerstoff der Luft es ist, welcher zur Oxydation des Schwefligsäureanhydrids verwendet wird.

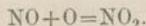
Im Beginn der Reaction wird nämlich das Schwefligsäureanhydrid durch die Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt, während zugleich Stickstoffdioxyd oder sogenannte Untersalpetersäure entsteht:



Das Stickstoffdioxyd wird jedoch durch Wasser (und dieses wird in Form von Dampf in die Bleikammern geleitet), in Salpetersäure und Stickstoffoxyd  $\text{NO}$  zerlegt:



Die so entstandene Salpetersäure wirkt wieder auf Schwefligsäureanhydrid, das Stickstoffoxyd dagegen vereinigt sich mit Sauerstoff, der in der Luft den Bleikammern zugeführt wird, zu Stickstoffdioxyd:



Das nun entstandene Stickstoffdioxyd findet wieder Wasserdampf zur Zersetzung in Salpetersäure und Stickstoffoxyd vor, und dieses wieder Sauerstoff, so dass fortwährend Salpetersäure (durch den Sauerstoff der Luft und den Wasserdampf) neu gebildet wird und auf immer neue Mengen  $\text{SO}_2$  einwirken kann.

Die in den Bleikammern gewonnene Säure, Kammersäure, enthält etwa 40 Proc. Wasser und 60 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und besitzt das spec. Gew. 1.5. Sie wird durch Erhitzen in offenen Bleipfannen concentrirt, bis sie aus etwa 20 Proc. Wasser und 80 Proc. Schwefelsäure besteht, alsdann in einem Platin-kessel oder in Glasballons möglichst concentrirt. Sie hat alsdann das spec. Gewicht 1.83, enthält nur noch 8 Proc. Wasser und führt den Namen rohe oder englische Schwefelsäure.

Diese rohe Schwefelsäure ist stets durch Bleisulfat, häufig durch arsenige Säure und Arsensäure, durch Salpetersäure etc. verunreinigt. Namentlich die Arsenverbindungen müssen bei der Anwendung der Schwefelsäure zu verschiedenen Zwecken (z. B. in der Medicin) entfernt werden, was durch Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure (durch Zusatz von etwas übermangansaurem Kalium) und nachheriger Destillation geschieht.

Durch Destillation, wobei das erste Drittel, in welchem die vergasbaren Verunreinigungen sich ansammeln, für sich aufgefangen wird, erhält man die fast reine Schwefelsäure, welche nur 1.5 Proc. Wasser enthält, und reine, destillirte Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum*, heisst. Aus dieser scheiden sich bei sehr niederer Temperatur Krystalle aus, welche bei  $10.5^{\circ}$  schmelzen und wasserfreie Schwefelsäure sind.

Die wasserfreie Schwefelsäure hat bei  $0^{\circ}$  das spec. Gew. 1.854, bei  $12^{\circ}$  1.842; beim Erhitzen zersetzt sie sich zum kleinen Theil in Wasser und Schwefelsäureanhydrid (etwa 3 Proc.) und destillirt bei  $325^{\circ}$ . Das Destillat enthält wieder 1.5 Proc.  $H_2O$ .

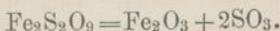
Die englische Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum crudum*, stellt eine dicke, ölige Flüssigkeit vor, welche bei  $0^{\circ}$  grosse, durchsichtige, farblose, prismatische Krystalle absetzt, die die Zusammensetzung  $H_2SO_4 + H_2O$  besitzen, während sie selbst in die Säure mit 1.5 Proc. Wassergehalt übergeht. Sie zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und wird daher als Mittel zum Trocknen von Gasen benutzt. Ihre Neigung Wasser anzuziehen ist so gross, dass sie viele organische Stoffe, z. B. Gewebe, zerstört, indem sie in denselben den Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser sich vereinigen lässt, so dass Kohle zurückbleibt. Sie wirkt also verkohlend auf Gewebe. Beim Mischen mit Wasser erhitzt sie sich sehr stark (so dass stets die Schwefelsäure in dünnem Strahle in das Wasser gegossen werden muss, nie umgekehrt), und ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich.

Sie findet in concentrirtem Zustande in der Medicin als Aetzmittel sehr beschränkte Anwendung, mehr in verdünntem Zustande (1 Th. Säure auf 250—500 Th. Wasser), bei typhösen Krankheiten, Hautleiden etc. Dagegen wird sie in den Gewerben in sehr grossen Mengen verwendet, namentlich zur Darstellung der Soda.

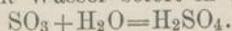
Sie ist eine sehr starke Säure, löst fast alle Metalle

unter Bildung von Sulfaten auf, scheidet die meisten Säuren aus ihren Salzen aus (vergl. Salzsäure), und bildet, da sie zwei Atome vertretbaren Wasserstoffs besitzt, zwei Reihen von Salzen.

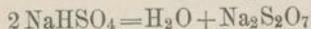
In früheren Zeiten hat man die Schwefelsäure in der Weise dargestellt, dass man wasserfreien und durch Erhitzen an der Luft oxydirten Eisenvitriol (Eisenoxydsulfat  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ ) stark erhitzte und die entweichenden Dämpfe in wenig Wasser auffing. Der oxydirte Eisenvitriol zersetzt sich nämlich beim Glühen in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid:



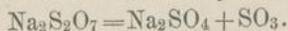
Das Schwefelsäureanhydrid verwandelt sich aber beim Zusammentreffen mit Wasser sofort in Schwefelsäure:



Bei dieser Darstellungsmethode wurde aber so wenig Wasser genommen, dass seine Menge nicht hinreichte, um alles Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure überzuführen, man erhielt eine Auflösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure, eine ölige Flüssigkeit, welche an der Luft rauchte und daher rauchende Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum fumans*, oder nach dem Orte, in welchem sie vorzugsweise bereitet wurde, *Nordhäuser Vitriolöl* genannt wurde. Sie wird (besonders zum Auflösen von Indigo und zur Darstellung mancher Anilinfarbstoffe) noch jetzt dargestellt, indem man primäres Natriumsulfat  $\text{NaHSO}_4$  zuerst schwach erhitzt, wobei dasselbe unter Abspaltung von Wasser in pyroschwefelsaures Natrium übergeht:



und dieses dann stark glüht, wodurch es sich in neutrales Natriumsulfat und Schwefelsäureanhydrid spaltet:



Die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids leitet man in concentrirte Schwefelsäure. Beim Abkühlen scheiden sich aus der rauchenden Schwefelsäure Krystalle ab, welche aus einem Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1 Mol.  $\text{SO}_3$  bestehen, also  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ , oder vielmehr, da es in niedriger Temperatur eine bestimmte chemische Verbindung ist:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , Pyroschwefelsäure

genannt. Ihre Constitution ist  $\begin{matrix} \text{SO}_2 & \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \\ \text{SO}_2 & \begin{matrix} \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{OH} \end{matrix} \end{matrix}$  (Sie ist dem-

nach eine anhydrische Säure, s. S. 51.) Die Krystalle der Pyroschwefelsäure sind farblos und durchsichtig und schmelzen bei 35°. Beim Erwärmen zerfallen sie in Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid. Die Pyroschwefelsäure zieht aus der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an und verwandelt sich in gewöhnliche Schwefelsäure. Beständiger als die Säure selbst sind ihre Salze.

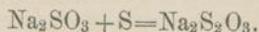
**Schwefelsäureanhydrid**,  $\text{SO}_3$ , wird durch Erwärmen von rauchender Schwefelsäure gewonnen und stellt lange, farblose, seidenglänzende Prismen dar, welche bei 25° schmelzen und bei 36° sieden. Es zieht mit grosser Begierde die Feuchtigkeit der Luft an und verbindet sich in Wasser geworfen unter heftigem Zischen mit demselben zu Schwefelsäure. Es raucht sehr stark an der Luft, was daher rührt, dass das leicht flüchtige Anhydrid verdampft, als Gas mit dem in der Luft enthaltenen Wasser sich verbindet und damit die hoch siedende Schwefelsäure erzeugt, welche sich zu kleinen Bläschen sofort verdichtet.

Trotz des grossen Vereinigungstrebens des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser bei gew. Temp. kann die Schwefelsäure im Dampfzustande als solche nicht bestehen, sondern zerfällt in  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , die beide beim Abkühlen sich wieder zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vereinigen. Daher kommt es, dass das Mol. der Schwefelsäure als Dampf vier Volume erfüllt (vergl. oben).

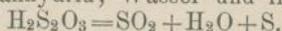
Das Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direct mit Salzsäure zu der Verbindung  $\text{SO}_3\text{HCl}$  oder  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$  Sulfuryloxychlorid, einer an der Luft rauchenden, bei 158° siedenden und durch Wasser zersetzbaren Flüssigkeit.

Durch Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Chlorschwefel entsteht das Pyroschwefelsäurechlorid  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  oder  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$  eine schwere, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeit. In beiden Verbindungen ist Hydroxyl durch Chlor ersetzt.

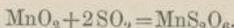
Unterschweflige Säure, Thioschwefelsäure,  $H_2S_2O_3$ , ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Natriumsalz entsteht durch Kochen des schwefligsauren Natriums mit Schwefel:



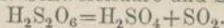
Die Säure selbst zerfällt im Augenblick ihres Entstehens in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und freien Schwefel:



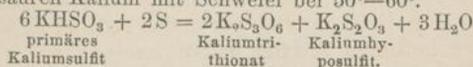
Dithionsäure,  $H_2S_2O_6$ , entsteht als Mangansalz durch Einwirkung von Braunstein auf Schwefligsäureanhydrid bei Gegenwart von Wasser:



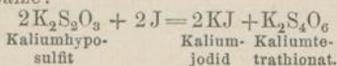
Sie ist nur in wässriger Lösung bekannt und zerfällt in concentrirtem Zustande in Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:



Trithionsäure,  $H_2S_3O_6$ , ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz entsteht beim Digeriren von primärem schwefligsauren Kalium mit Schwefel bei  $50^\circ-60^\circ$ .



Tetrathionsäure,  $H_2S_4O_6$ , in freiem Zustande ebenfalls nicht bekannt, entsteht durch Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaure Salze:



und durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefligsäureanhydrid.

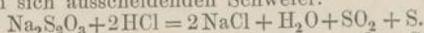
Alle Säuren des Schwefels sind zweiwerthig und bilden zwei Reihen von Salzen, saure oder primäre, und neutrale oder secundäre.

Die wichtigsten Verbindungen des Schwefels werden nach folgenden Methoden erkannt:

I. Schwefelverbindungen oder Sulfide. Sie entwickeln meist auf Zusatz von concentrirter Salzsäure Schwefelwasserstoff, welcher sowohl an seinem charakteristischen Geruch als auch daran zu erkennen ist, dass ein mit Bleinitratlösung angefeuchtetes Stück Filtrirpapier, welches über die Flüssigkeit gehalten wird, sich schwärzt. Die wenigen Sulfide, welche durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt werden, können durch Salpetersäure oder Königswasser (s. bei Salpetersäure) in Sulfate übergeführt und in diesen als Schwefelsäure nachgewiesen werden.

II. Unterschwefligsäureverbindungen oder Hypo-sulfite. Sie werden alle durch Salzsäure zersetzt in Schweflig-

säureanhydrid, welches entweicht und an seinem Geruch erkannt wird, und in sich ausscheidenden Schwefel:



III. Schwefligsäureverbindungen oder Sulfite. Sie entwickeln alle auf Zusatz von Salzsäure Schwefligsäureanhydrid, welches vornehmlich an seinem Geruch zu erkennen ist. Ferner gehen sie durch oxydirende Mittel, wie Salpetersäure, Chlor bei Gegenwart von Wasser etc., in Sulfate über, in welchen alsdann die Schwefelsäure leicht nachzuweisen ist. Endlich liefern sie beim Erhitzen Sulfate und Sulfide, oder sie verwandeln sich unter Schwefligsäureanhydridentwicklung in die Metalloxyde.

IV. Schwefelsäureverbindungen oder Sulfate werden, wenn sie löslich sind, daran erkannt, dass sie mit Barium- oder Bleisalzlösungen weisse Fällungen erzeugen. Sind sie unlöslich, so können sie durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Auslaugen der Schmelze mit Wasser in lösliches Natriumsulfat übergeführt werden, in welchem alsdann die Schwefelsäure nach der eben bezeichneten Methode nachgewiesen werden kann.

## Selen Se.

Atomgewicht 79.4. Moleculargewicht 158.8.

Das Selen ist in allen seinen Verbindungen dem Schwefel sehr ähnlich. Es kommt selten und nur als untergeordneter Begleiter des Schwefels in manchen Kiesen vor.

Es wird aus dem Absatz der Bleikammern mancher Schwefelsäurefabriken, dem Selen Schlamm gewonnen, indem man diesen mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, die so gebildete unreine selenige Säure nach Entfernung der Salpetersäure (durch Abdampfen) mit concentrirter Salzsäure versetzt und durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid zu Selen reducirt, welches als rothes Pulver niederfällt.

Das Selen kann wie der Schwefel in mehreren Modificationen erhalten werden. Das rothe Pulver, welches man bei der Reduction der selenigen Säure erhält, ballt sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zu einem schwarzen Kuchen zusammen. Das geschmolzene und rasch erkaltete Selen ist amorph, schwarz und spröde und hat das spec. Gew. 4.28. Wird es auf 96° erhitzt, so steigt plötzlich seine Temperatur sehr bedeutend (zuweilen über 200°), und nun hat es sein Aussehen ganz verändert, es ist eisengrau, krystallinisch, hat einen körnigen Bruch und das spec. Gew. 4.5. Das Selen

schmilzt bei 217° und siedet bei etwa 700°. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, unter Verbreitung eines an Rettig erinnernden Geruchs zu Selenigsäureanhydrid  $\text{SeO}_2$ .

Es wurde 1817 von Berzelius entdeckt.

#### Verbindungen des Selens.

Selenwasserstoff,  $\text{H}_2\text{Se}$ , entsteht, wenn Wasserstoff über zum Sieden erhitztes Selen geleitet, oder wenn Selen-eisen,  $\text{FeSe}$  mit Salzsäure zersetzt wird. Er gleicht in jeder Beziehung dem Schwefelwasserstoff, ist gasförmig, riecht noch widerlicher als dieser und ist ein äusserst heftiges Gift.

Selenchlorür,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , gleicht dem Schwefelchlorür.

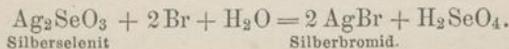
Selentetrachlorid,  $\text{SeCl}_4$ , weisse Nadeln.

Selenbromür,  $\text{Se}_2\text{Br}_2$ , und Selentetrabromid,  $\text{SeBr}_4$ , ersteres Flüssigkeit, letzteres fest, orangeroth.

Alle diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt.

Selenige Säure,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , entsteht beim Auflösen von Selen in concentrirter Salpetersäure oder durch Auflösen des Anhydrids in Wasser. Sie stellt farblose, säulenförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle dar, welche durch Erhitzen in das Anhydrid,  $\text{SeO}_2$ , und in Wasser zerfallen. Sie wird leicht zu Selen reducirt, so durch Schwefligsäureanhydrid, durch Metalle, ja schon durch den Staub der Luft, der sie roth färbt. Ihr Anhydrid,  $\text{SeO}_2$ , entsteht beim Verbrennen des Selens an der Luft und bildet lange, vierseitige Prismen, die ohne zu schmelzen sublimiren und in Wasser unter Bildung von seleniger Säure löslich sind.

Selensäure,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , ist in völlig wasserfreiem Zustande unbekannt. In wässriger Lösung wird sie erhalten, wenn man selenigsaures Silber in Wasser suspendirt und mit Brom zersetzt:



Das Silberbromid ist in Wasser völlig unlöslich, man hat daher bei vorsichtiger Zersetzung nur eine Lösung von Selensäure, die man durch Abdampfen concentriren kann. Sie stellt dann eine ölige, der concentrirten Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit dar, welche das spec. Gew. 2.62 besitzt

und etwa 95 Proc. wasserfreie Säure enthält. Wird sie über 280° erhitzt, so zerfällt sie in Sauerstoff, Wasser und Selenigsäureanhydrid; ebenso wird sie durch Erwärmen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reducirt, dagegen wird sie von Schwefelwasserstoff und von Schwefligsäureanhydrid nicht verändert.

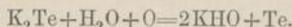
Die Säuren des Selens sind wie die des Schwefels zweierthig.

### T e l l u r Te.

Atomgewicht 128. Moleculargewicht unbekannt.

Das Tellur ist noch seltener als das Selen. Es kommt gediegen vor, ferner in Verbindung mit Gold und Silber (im Schriftez) und mit Wismuth (Tetradymit).

Es wird aus dem Tellurwismuth dargestellt. Dieses wird mit Kaliumcarbonat und Kohle im verdeckten Tiegel geschmolzen, wobei Tellurkalium entsteht. Das Tellurkalium wird mit Wasser ausgezogen und das Filtrat an der Luft stehen gelassen, wodurch das Tellurkalium sich zu Tellur, welches niederfällt, und Kaliumhydrat zersetzt:



Das Tellur ist weiss, metallisch glänzend, in Rhomboëdern krystallisirend. Es hat das spec. Gew. 6.26, schmilzt bei etwa 500° und destillirt in sehr hoher Temperatur. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Tellurigsäureanhydrid  $TeO_2$ .

Das Tellur ist 1798 von Klaproth entdeckt worden.

Als Verbindungen des Tellurs sind bekannt:

Tellurwasserstoff,  $H_2Te$ , aus Tellureisen und Salzsäure zu erhalten. Ein dem Schwefelwasserstoff vollständig ähnliches Gas.

Tellurchlorid,  $TeCl_2$ , Tellurtetrachlorid,  $TeCl_4$ .

Tellurbromid,  $TeBr_2$ , und Tellurtetrabromid,  $TeBr_4$ , aus Tellur und Chlor resp. Brom zu erhalten.

Tellurige Säure,  $H_2TeO_3$ , durch Auflösen von Tellur in concentrirter Salpetersäure zu erhalten; weiss, amorph, in Wasser schwer löslicher, schon beim Trocknen in Anhydrid und Wasser zerfallender Körper. Durch  $SO_2$  zu metallischem Tellur reducirt. Das Anhydrid,  $TeO_2$ , welches durch Verbrennen von Tellur erhalten wird, bildet kleine Octaëder, die in Wasser fast unlöslich sind.

Tellursäure,  $H_2TeO_4$ , krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol.  $H_2O$  in grossen Säulen, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei stärkerem Erhitzen in das Anhydrid,  $TeO_3$  übergehen und in der

Rothgluth sich in Tellurigsäureanhydrid und Sauerstoff zersetzen. Die Tellursäure wird durch heisse Säure unter Chlorentwicklung zu telluriger Säure reducirt.

Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur bilden wieder eine zusammenhängende Gruppe, in welcher namentlich die drei letzten Glieder eng mit einander verknüpft sind. Ein Gleiches haben wir bei den Halogenen kennen gelernt, auch dort waren Chlor, Brom, Jod näher unter einander verwandt als mit dem Fluor. Ferner sehen wir auch bei dieser zweiten Gruppe mit steigendem Atomgewicht eine Verminderung der Flüchtigkeit und ein Steigen des spec. Gewichts, wie aus folgender Vergleichung hervorgeht:

Fluor = 19, Gas;  
 Chlor = 35.5, Gas; bei  $-40^{\circ}$  flüssig.  
 Brom = 80, flüssig; siedet bei  $63^{\circ}$ ; spec. Gew. 3.0 (Wasser=1).  
 Jod = 127, fest; schmilzt bei  $107^{\circ}$ ; siedet bei ca.  $200^{\circ}$ ; spec. Gew. 4.96.  
 Sauerstoff = 16, Gas;  
 Schwefel = 32, fest; schmilzt bei  $114^{\circ}$ ; siedet bei  $420^{\circ}$ ; spec. Gew. 2.07  
 Selen = 79.4, fest; schmilzt bei  $217^{\circ}$ ; siedet bei  $700^{\circ}$ ; spec. Gew. 4.5.  
 Tellur = 128, fest; schmilzt bei  $500^{\circ}$ ; siedet bei Weissgluth; spec. Gew. 6.2.

Mit Ausnahme des Sauerstoffs, welcher stets zweiwerthig auftritt, zeigen die Elemente dieser Gruppe den verschiedenen anderen Elementen gegenüber eine wechselnde Valenz. Dem Wasserstoff (und allen Metallen) gegenüber sind sie nur zweiwerthig, den Halogenen (Cl, Br, J) gegenüber zwei- und vierwerthig, dem Sauerstoff gegenüber meist sechswerthig, nur in einer Verbindung ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ) vierwerthig.

Die Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, ist beim Sauerstoff am grössten, weshalb der Sauerstoff der Luft die Verbindungen  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  zu zersetzen vermag, bei den anderen drei Elementen scheint die Verwandtschaft zum Wasserstoff vom Schwefel zum Tellur zu steigen. Dagegen ist die Affinität zum Sauerstoff beim Schwefel am grössten, daher die Sauerstoffverbindungen desselben am stabilsten erscheinen. ( $\text{SO}_2$  reducirt  $\text{SeO}_2$  und  $\text{TeO}_2$  bei Gegenwart von Wasser, um in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  überzugehen.)

Die Elemente S, Se, Te können sich auch miteinander verbinden, diese Verbindungen sind jedoch sehr wenig charakteristisch und noch weniger stabil, zerfallen schon nach kurzer Zeit in ihre Bestandtheile, wir haben sie daher gar nicht erwähnt.

### Stickstoff N.

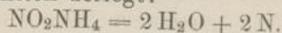
Atomgewicht 14. Moleculargewicht 28.

Der Stickstoff oder Nitrogenium ist das erste und wichtigste Glied der dreiwertigen Metalloide, welche alle zugleich fünfwerthig auftreten können.

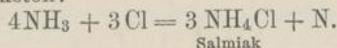
Der Stickstoff kommt in freiem Zustande in unendlichen Mengen vor, er bildet den Hauptbestandtheil unserer Atmosphäre und beträgt etwa  $\frac{4}{5}$  von ihr. In Verbindung mit anderen Elementen kommt er als Ammoniak und salpetersaure Salze zwar verbreitet, aber in nicht zu grosser Menge vor. Endlich ist er ein Bestandtheil der pflanzlichen und thierischen Stoffe und spielt im organischen Leben der Natur eine wichtige Rolle.

Er kann nach verschiedenen Methoden rein dargestellt werden; 1) aus der Luft: durch Wegnahme des Sauerstoffs derselben. Wenn man in einem abgeschlossenen Volumen Luft, z. B. unter einer durch Wasser abgeschlossenen Glasglocke, ein Stückchen feuchten Phosphor liegen lässt, so verbindet sich der Phosphor mit dem Sauerstoff und es bleibt reiner Stickstoff zurück. Ebenso bleibt reiner Stickstoff zurück, wenn man mit Kalilauge versetzte sogenannte Pyrogallussäure (eine organische Substanz, welche bei Gegenwart von Basen mit grösster Begierde Sauerstoff anzieht und sich mit ihm verbindet), in ein abgeschlossenes Luftvolumen bringt. Endlich wird, wenn man einen langsamen Luftstrom über glühendes Eisen oder Kupfer leitet, der Sauerstoff der Luft zur Oxydation dieser Metalle verwendet, und man erhält Stickstoff.

Der Stickstoff kann ferner erhalten werden 2) durch Kochen einer Lösung des salptrygischen Ammoniums,  $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_4$  (s. später), wobei sich dieses Salz geradeauf in Wasser und Stickstoff zerlegt:



Endlich erhält man Stickstoff 3) durch Einleiten von Chlor in wässriges Ammoniak, wobei man Sorge tragen muss, dass stets ein grosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden sei. Dabei bildet sich eine Verbindung von Salzsäure und Ammoniak, Chlorammonium oder Salmiak genannt, und freier Stickstoff:



Salmiak

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches nicht brennbar ist, die Verbrennung auch nicht unterhält, daher eine Flamme erlöschen macht. Er ist nur daran zu erkennen, dass ihm jede positive Eigenschaft der anderen Gase abgeht. Er wird von Wasser in sehr geringer Quantität absorbiert (1000 Vol. Wasser absorbiren 15 Vol. des Gases).

Der Stickstoff ist das inactivste aller Elemente, verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit keinem anderen Elemente direct, in der Rothgluth nur mit sehr wenigen (mit Bor, Titan, Silicium, Magnesium, und mit Kohlenstoff bei Gegenwart von Kalium oder Natrium).

Er ist nicht giftig, da er aber die Verbrennung zu unterhalten nicht im Stande ist, vermag er auch nicht das Leben zu unterhalten, man erstickt in dem reinen Gase. Daher ist auch sein deutscher Name abgeleitet.

Lavoisier nannte ihn Azote (von ζωή Leben mit *a privativum*) und sein chemisches Zeichen ist daher in Frankreich zuweilen Az. Sein lateinischer Name ist von der wichtigsten Stickstoffverbindung abgeleitet, Nitrum Salpeter und γεννάω ich erzeuge.

Unsere Atmosphäre, die unsere Erde umgebende Luft-hülle, ist keine Verbindung, sondern ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, nebst geringen Quantitäten anderer Stoffe, wie Wasserdampf, Kohlensäure, Spuren von salpetrigsaurem Ammonium etc. Sie enthält in 100 Volumen durchschnittlich

78.35 Vol. Stickstoff
20.77 Vol. Sauerstoff
0.84 Vol. Wasserdampf
0.04 Vol. Kohlensäure.

Der Wasserdampf ist in der Luft in ausserordentlich wechselnden Mengen enthalten und giebt Veranlassung zur Entstehung von Wolken, Thau und Regen. Er gelangt durch die Verdunstung des Wassers der Meere und Flüsse in die

Atmosphäre, ist seiner Quantität nach von der Temperatur abhängig und erreicht ein Maximum, wenn seine Spannkraft so gross ist, als die auf Seite 81 für die betreffende Temperatur angeführte Zahl beträgt. In den seltensten Fällen ist die Luft mit Wasserdampf gesättigt. Eine Ausscheidung desselben in Form von Wasser findet vorzugsweise dann statt, wenn ein warmer Luftstrom mit einem kalten zusammenstreffen.

Angenommen, ein Luftstrom von 25°, welcher mit Wasserdampf fast gesättigt ist, treffe mit einem von 10° zusammen. Dadurch soll seine Temperatur auf 12° abgekühlt werden. Nun kann in dem warmen Luftstrom Wasserdampf bis zur Tension 23.5 Mm. enthalten sein, bei 12° jedoch nur bis zur Tension von 10.46. Es muss daher aller Wasserdampf, welcher über dieses Maass hinaus in der Luft vorhanden ist, zu Wasser verdichtet werden und niederfallen.

Die Atmosphäre übt auf die Erdoberfläche einen Druck aus, welcher durch das Barometer gemessen wird. Auf dem Meeresspiegel ist dieser Druck gleich 760 Mm. Der Druck auf ein Quadratcentimeter beträgt, da ein Cubikcentimeter Quecksilber 13.596 Grm. wiegt,  $13.596 \times 76 = 1033.3$  Grm. Ein Cubikcentimeter Luft wiegt 0.00129 Grm., also würde eine Luftsäule von  $\frac{1033.3}{0.00129}$  Centimetern oder

etwa 8000 Metern Höhe einer Quecksilbersäule von der Höhe des Barometers das Gleichgewicht halten, oder wenn die Luft überall bei gleichem Volumen dasselbe Gewicht besässe, d. h. wenn sie in den oberen Schichten ebenso dicht wäre, wie in den unteren, so würde ihre Höhe etwas mehr als eine deutsche Meile betragen. Wir wissen aber, dass die Luft nicht überall gleich dicht ist und nicht sein kann, weil die oberen Luftschichten auf die unteren drücken und sie zusammenpressen, sie muss in den oberen Regionen dünner und deshalb höher als eine Meile sein. In der Höhe von einer Meile ist die Luft etwa 4 mal so dünn als auf der Erdoberfläche, und in der Höhe von 10 Meilen muss sie so dünn sein, dass wir hier die Grenze der Atmosphäre setzen können.

Die Luft besteht, wie oben gesagt, aus einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, nicht aus einer Verbindung beider. Beweise dafür sind ausser der leichten Entziehbarkeit des Sauerstoffs aus der Luft (z. B. durch Phosphor) noch folgende. Lässt man Luft in einen luftleeren Raum durch eine dünne Kautschukplatte treten, so dringt der Sauerstoff leichter hindurch als der Stickstoff, und man erhält ein Gemenge von 2 Vol. Sauerstoff und drei Vol. Stickstoff, welches noch im Stande ist, vermöge seines hohen Sauerstoffgehalts einen glimmenden Spahn zu entzünden. Wäre die Luft eine chemische Verbindung, so müsste diese durch die Kautschukplatte dringen, und in dem vorher luftleeren Raum dasselbe Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff statthaben, wie in der Luft.

Ferner ist die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser grösser als die des Stickstoffs. 1000 Vol. Wasser absorbiren 37 Vol. Sauerstoff und 15 Vol. Stickstoff. Wenn Wasser daher mit einem Gemenge von  $\frac{1}{5}$  Vol. Sauerstoff und  $\frac{4}{5}$  Vol. Stickstoff längere Zeit in Berührung bleibt, so wird es  $\frac{1}{5} \times 37$  Vol. Sauerstoff und  $\frac{4}{5} \times 15$  Vol. Stickstoff absorbiren, das heisst 7.4 Theile Sauerstoff und 12 Theile Stickstoff, oder auf 1 Vol. Sauerstoff 1.62 Vol. Stickstoff. Das an der Luft offen stehende Wasser (z. B. der Flüsse und Seen) absorbirt Luft, und in dieser ist in der That ein anderes Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff, und zwar kommen auf je 1 Vol. O 1.84 Vol. N.

Endlich erhält man durch Mischen von Sauerstoff und Stickstoff im Volumenverhältniss 1 : 4 ein Gasgemenge, welches sich in nichts von der atmosphärischen Luft unterscheidet.

Die Zusammensetzung der Luft ermittelt man in der Weise, dass man 1) um die Feuchtigkeit zu bestimmen, eine ziemlich grosse, genau gemessene Quantität, etwa 10 Liter, durch eine Röhre mit trockenem Calciumchlorid oder durch concentrirte Schwefelsäure leitet. Beide absorbiren den Wasserdampf mit grosser Begierde, und wenn man die Chlorcalciumröhre oder das Gefäss mit der Schwefelsäure vor und nach dem Versuche wägt, so giebt die Gewichts-differenz die Menge der in dem bestimmten Luftquantum enthaltenen Feuchtigkeit an.

2) um den Kohlensäuregehalt zu ermitteln, leitet man eine noch grössere, aber genau bestimmte Luftmenge, etwa 50 Liter, durch ein Gefäss mit einer Lösung von Kaliumhydrat, welches alle Kohlensäure aufnimmt. Der Apparat, vorher und nachher gewogen, zeigt in seiner Gewichtszunahme die Menge der Kohlensäure an.

3) um den Sauerstoff und Stickstoff zu bestimmen, leitet man eine kleine Quantität (20 Ccm.) von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreiter Luft in die in Fig. 3 (S. 6) schon abgebildete zweischenklige Röhre, lässt Wasserstoff (etwas mehr als die Hälfte des Luftvolumens beträgt) hinzutreten und dann den elektrischen Funken durchschlagen. Aller Sauerstoff vereinigt sich mit Wasserstoff zu Wasser, welches sich verdichtet, und aus dem zurückbleibenden Volum des Gasgemenges kann man die Menge des Sauerstoffs und Stickstoffs berechnen. Angenommen, man habe zu den 20 Ccm. Luft 15 Ccm. Wasserstoff hinzutreten lassen, so dass man nun 35 Ccm. hätte, nach dem Durchschlagen des elektrischen Funkens seien noch 23 Ccm. übrig, so sind von den 35 Ccm. des Gasgemenges 12 Ccm. zur Wasserbildung verwendet worden. Wir wissen aber, dass diese 12 Ccm. aus 8 Ccm. H und 4 Ccm. O bestanden haben müssen (2 Vol. H + 1 Vol. O.), folglich sind von den 15 Ccm. angewendeten Wasserstoffs 8 Ccm. verwendet worden, es sind noch 7 Ccm. Wasserstoff in dem Gasgemenge nach der Reaction enthalten. Die 7 Ccm. H von den 23 Ccm. abgezogen geben 16 Ccm. für den Stickstoff. In den 20 Ccm. Luft waren demnach enthalten 16 Ccm. Stickstoff und 4 Ccm. Sauerstoff.

Die Luft enthält auch die Keime und Samen niederer, meist mikroskopischer Pflanzen und Thiere, und wenn diese einen geeigneten Boden finden, z. B. unsere Nahrungsstoffe, so entwickeln sie sich und veranlassen die Bildung von Schimmel etc. Solche Keime und Samen sind wahrscheinlich auch bei Epidemien und epizootischen Krankheiten die Ursache der Verbreitung derselben. Luft, welche durch Hitze (Leiten durch glühende Röhren) oder durch concentrirte Schwefelsäure, oder auch durch Filtration durch Baumwolle von allen solchen Organismen befreit worden ist, ist unfähig, eine Schimmelbildung herbeizuführen. Schon durch Erwärmen auf 100° werden diese Organismen in der Luft zerstört, und darauf beruht das Conserviren von Fleisch, Früchten etc. in Büchsen, welche man luftdicht verschlossen und dann auf 100° erhitzt hat.

#### Verbindungen des Stickstoffs.

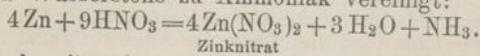
1) Mit Wasserstoff. Der Stickstoff vereinigt sich nicht direct mit Wasserstoff, wenn aber beide Elemente im *status nascens* mit einander zusammentreffen, so entsteht das

#### Ammoniak $\text{NH}_3$ .

Moleculargew. 17; Volumgew. 8.5.

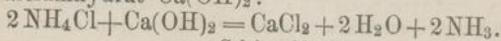
Das Ammoniak kommt in geringer Menge mit Säuren verbunden in der Natur vor. Als salpetrigsaures Salz ist es spurenweis in der Atmosphäre enthalten, als Carbonat tritt es bei der Fäulniss und beim starken Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Stoffe auf.

Es entsteht beim Auflösen von Zink in Salpetersäure, oder beim Digeriren von Zink mit einer Lösung von Salpeter und Kaliumhydrat. Bei diesem Prozesse wird durch den Wasserstoff, welcher entsteht, die Salpetersäure bis zum Stickstoff reducirt, der sich mit einer anderen Menge entstehenden Wasserstoffs zu Ammoniak vereinigt:

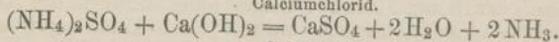


Zinknitrat

Man bereitet Ammoniak durch Erhitzen des Salmiaks,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , oder des Ammoniumsulfats  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit gelöschem Kalk, Calciumhydrat  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



Calciumchlorid.



Calciumsulfat.

Gegenwärtig gewinnt man alles Ammoniak aus dem bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (zur Leuchtgasbereitung) entstehenden kohlen-sauren Ammonium. Das sogenannte Gaswasser, welches ca. 2 Proc. Ammoniak (als Salz) enthält, wird mit gelöschem

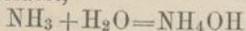
Kalk gemischt, zum Kochen erhitzt und dadurch das Ammoniak ausgetrieben und in Wasser aufgefangen.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von charakteristischem, stechendem Geruch, welches durch einen Druck von 4.5 Atmosphären bei 0° oder 7 Atmosphären bei 16° zu einer bei -40° siedenden Flüssigkeit condensirt werden kann. Unter -75° ist es fest. Es wird durch sehr hohe Temperatur, wenn man z. B. den electrischen Funken anhaltend durchschlagen lässt, in seine Bestandtheile zerlegt. Es unterhält nicht die Verbrennung, eine brennende Kerze erlischt im Gase. An der Luft ist es nicht brennbar, aber in reinem Sauerstoff lässt es sich entzünden und brennt mit weisslich blauer Flamme. Seine Verbrennungsproducte sind Wasser und Stickstoff.

Das Ammoniak wird von Wasser in ausserordentlicher Menge absorbirt, bei 0° löst ein Vol. Wasser 1000 Vol., bei gewöhnlicher Temperatur 600 Vol. des Gases. Das Wasser vergrößert durch Aufnahme von Ammoniak beträchtlich sein Volum und wird specifisch leichter, so dass das spec. Gew. einer bei 14° gesättigten Ammoniaklösung nur 0.8976 beträgt, bei einem Gehalt von 30 Proc. Ammoniakgas. Bei seiner Darstellung im Grossen wird das Ammoniakgas in Wasser geleitet und kommt als wässeriges Ammoniak oder Salmiakgeist in den Handel, welche Lösung den Geruch des Gases besitzt und beim Erwärmen es vollständig entlässt. Diese Ammoniakflüssigkeit besitzt gewöhnlich das spec. Gew. 0.9 und enthält circa 29 Proc. gasförmigen Ammoniaks. Die Ammoniakflüssigkeit der Apotheken, *Liquor ammonii caustici*, besitzt jedoch das spec. Gew. 0.96 und enthält nur 10 Proc. Ammoniak. Das Ammoniakgas bläut geröthetes Lakmuspapier bei Gegenwart von Feuchtigkeit und ist eine starke Base. Es verbindet sich direct mit den Säuren und bildet Salze, welche denen des Kaliums sehr ähnlich sind, z. B.  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ . Man hat daher, um die Aehnlichkeit dieser Salze mit denen des Kaliums auch in der Schreibweise hervorzuheben, angenommen, dass in ihnen die Atomgruppe  $\text{NH}_4$  wie ein Element fungire, und hat diese Gruppe Ammonium genannt, z. B.:

$\text{NH}_4\text{Cl}$ , Ammoniumchlorid;  $\text{KCl}$ , Kaliumchlorid,  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Ammoniumsulfat;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Kaliumsulfat,  
(entstanden aus  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ )

und die wässrige Lösung als Lösung des Ammoniumhydrats aufgefasst,



$\text{NH}_4\text{OH}$  Ammoniumhydrat,  $\text{KOH}$  Kaliumhydrat.

Wir werden später bei Besprechung der Metalle die Ammoniumverbindungen näher kennen lernen und ihre Analogie mit den Kaliumverbindungen deutlich hervortreten sehen.

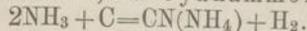
Kommt Ammoniak mit den Dämpfen von Säuren zusammen, so bilden sich starke Nebel. Durch Chlor wird es unter Feuererscheinung in Stickstoff und Salmiak zerlegt:



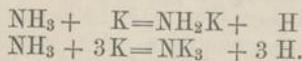
Darauf beruht ja eine Darstellungsmethode des Stickstoffs. Wenn das Chlor im Ueberschuss vorhanden ist, so entsteht eine Verbindung des Stickstoffs mit Chlor, der Chlorstickstoff, welcher äusserst explosiv ist.

Um die Entstehung dieses sehr gefährlichen Körpers zu vermeiden, ist es, wie oben bereits angegeben ist, bei der Darstellung von Stickstoff aus Ammoniak mittelst Chlor nothwendig, dass man nur so lange Chlor in Ammoniakflüssigkeit leitet, als man von dem Vorhandensein einer grösseren Quantität freien Ammoniaks noch überzeugt ist.

Wird Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet, so wird es zersetzt, es bildet sich eine kohlenstoffhaltige Verbindung des Ammoniums, das Cyanammonium  $\text{CN}(\text{NH}_4)$ :



Ueber schmelzendes Kalium geleitet, zersetzt es sich unter Wasserstoffentwicklung in eine Stickstoffverbindung des Kaliums:



Mit glühenden Metalloxyden bildet das Ammoniak Wasser und Stickstoffverbindungen der Metalle, oder es reducirt nur die Metalle unter Wasser- und Stickstoffentwicklung.

Das Ammoniak wirkt in concentrirterem Zustande als ätzendes Gift. In der Medicin findet es sowohl in wässriger, wie in weingeistiger Lösung Anwendung, in den Gewerben wird es namentlich für die Zwecke der Färberei und zur Bereitung künstlichen Eises verwerthet.

Die Eisbereitung mittelst Ammoniak beruht darauf, dass das durch Druck verflüssigte Ammoniak beim Uebergang in den gasförmigen Zustand sehr viel Wärme bindet. Der einfachste Apparat,

dessen man sich bedient (von Carré construirt), besteht aus einem eisernen Gefäß, welches mit concentrirtester Ammoniakflüssigkeit zur Hälfte gefüllt ist und mit einem zweiten kleineren cylindrischen Gefäße durch eine Röhre verbunden ist. Der ganze Apparat ist luftdicht verschlossen. Wird das die Ammoniakflüssigkeit enthaltende Gefäß bis 130° erhitzt, so wird alles Ammoniak als Gas ausgetrieben und sammelt sich in dem kleineren Cylinder an, wo es sich durch seinen eigenen Druck verdichtet. Wird nun das Feuer entfernt und das heisse Gefäß durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt, so absorbirt das in diesem Gefäß befindliche Wasser wieder das Ammoniak, welches schnell aus dem kleineren Cylinder gasförmig entweicht. Dabei wird der kleinere Cylinder so stark abgekühlt, dass, wenn er in ein Gefäß mit Wasser gestellt wird, das Wasser nach kurzer Zeit in Eis verwandelt wird.

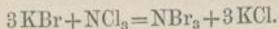
2) Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

**Chlorstickstoff**,  $\text{NCl}_3$ , entsteht, wenn Chlor in eine Lösung eines Ammoniumsalses geleitet wird:



Es bildet eine gelbe, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die beim Erhitzen oder in Berührung mit Fett, Phosphor etc. sich momentan mit der heftigsten Explosion zersetzt. Unter Wasser, in welchem das Oel unlöslich ist, zersetzt es sich allmählig in Chlor und Stickstoff. Beim Einleiten von Chlor in Ammoniakflüssigkeit entsteht dieser Körper nicht, so lange das Ammoniak im Ueberschuss vorhanden ist.

**Bromstickstoff**,  $\text{NBr}_3$ , entsteht aus Chlorstickstoff durch Kaliumbromid:



Es ist eine rothe, ebenfalls sehr explosive Flüssigkeit.

**Jodstickstoff**. Wird Jod mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, so bilden sich braunschwarze Körper, die in trockenem Zustande bei der leisesten Berührung explodiren. Sie haben je nach ihrer Bereitungsweise die Zusammensetzung  $\text{NH}_2\text{J}$  oder  $\text{NHJ}_2$ .

3) Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Hydroxyl.

**Hydroxylamin**,  $\text{NH}_2(\text{OH})$ . Ist in freiem Zustande nur in wässriger Lösung bekannt. Es entsteht, wenn Stickstoffoxyd,  $\text{NO}$ , oder eine Säure des Stickstoffs der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt wird. Man stellt es gewöhnlich dar durch Zusatz von Salpetersäure-Aethyläther

(einer organischen Salpetersäureverbindung) zu einem Gemisch von Zinn und Salzsäure. Es entsteht die salzsaure Verbindung des Hydroxylamins, welche von dem zugleich entstehenden Salmiak durch Lösen in absolutem Alkohol befreit wird.

Das Hydroxylamin ist Ammoniak, in welchem ein H durch OH ersetzt ist, es besitzt daher noch die vorzüglichsten Eigenschaften des Ammoniaks, ist zwar geruchlos, vereinigt sich aber direct mit Säuren zu Salzen, die den Ammoniumverbindungen gleichen, nur dass sie stets ein OH für H besitzen. Zu erwähnen ist das salzsaure Hydroxylamin,  $\text{NH}_2(\text{OH})\text{HCl}$  oder  $\text{NH}_2(\text{OH})\text{Cl}$ , ein in Blättern krystallisirender, bei  $150^\circ$  sich zersetzender Körper.

Das Hydroxylamin zersetzt sich beim Erwärmen leicht in Stickstoff, Wasser und Ammoniak:



Es wirkt stark reducirend, aus Silber- und Quecksilbersalzen fällt es die Metalle.

Bereits in der Einleitung haben wir eine ganze Reihe von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen kennen gelernt, es sind:

- 1/  $\text{N}_2\text{O}$  Stickoxydul oder Stickstoffoxydul,
- 2/  $\text{NO}$  (oder  $\text{N}_2\text{O}_2$ ) Stickoxyd oder Stickstoffoxyd,
- 3/  $\text{N}_2\text{O}_3$  Salpetrigsäureanhydrid,
- 4/  $\text{NO}_2$  (oder  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) (Untersalpetersäure), Stickstoffdioxyd,
- 5/  $\text{N}_2\text{O}_5$  Salpetersäureanhydrid,

Der ersten, dritten und fünften Verbindung entsprechen Säuren:

$\text{HNO}$  untersalpetrige Säure

$\text{HNO}_2$  salpetrige Säure

$\text{HNO}_3$  Salpetersäure.

1) Im Stickoxydul  $\text{N}_2\text{O}$  kann der Stickstoff entweder als einwerthiges Element betrachtet werden,  $\text{N}^+\text{O}^-\text{N}$ , oder als dreiwertiges,  $\text{N}=\text{N}$ , also entweder sind die beiden N durch doppelte

Bindung unter einander vereint oder nicht.

2) Im Stickoxyd  $\text{NO}$  kann jedoch der Stickstoff nur als zweiwerthiges Element fungiren, denn das Moleculargewicht des Stickoxyds ist gleich  $30 (\text{H}=1)=\text{NO}$  gefunden worden, und da der Sauerstoff stets zweiwerthig erscheint, so kann in unserer Verbindung der Stickstoff nicht mehr als zwei Affinitäten zur Geltung bringen.

3) Im Salpetrigsäureanhydrid  $\text{N}_2\text{O}_3$  ist der Stickstoff dreiwertig, die Bindung zwischen beiden Elementen ist  $\text{O}=\text{N}^+\text{O}^-\text{N}=\text{O}$ .

4) Im Stickstoffdioxyd  $\text{NO}_2$  muss der Stickstoff vierwerthig sein ( $\text{O}^-\text{N}^+\text{O}$ ), denn die zwei O haben zusammen vier Affinitäten. Es ist sehr wahrscheinlich dagegen, dass das Stickstoffdioxyd nur bei etwas höherer Temperatur die Zusammensetzung  $\text{NO}_2$  besitzt (sein Moleculargewicht ist gleich 46 gefunden worden,  $\text{N} + 2\text{O} = 14 + 32 = 46$ ), dass es dagegen bei niedriger Temperatur die doppelte Moleculargrösse  $\text{N}_2\text{O}_4$  hat. Dann würde freilich der Stickstoff als

fünfwerthiges Element aufzufassen sein,  $\begin{array}{c} \text{O}^-\text{N}^+\text{N}^+\text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ , weil die beiden

N sich gegenseitig mit je einer Affinität binden würden.

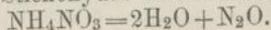
5) Im Salpetersäureanhydrid  $\text{N}_2\text{O}_5$  hat der Stickstoff das Maximum seiner Anziehungskraft zu Sauerstoff erreicht, er vermag fünf Affinitäten vom O zu binden, ist fünfwerthig,  $\begin{array}{c} \text{O}^-\text{N}^+\text{O}^-\text{N}^+\text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ .

In gleicher Weise ist

6) in der Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  der Stickstoff fünfwerthig, die Constitution der Säure ist  $\begin{array}{c} \text{O}^-\text{N}^+\text{O}^-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ .

7) Bei der salpetrigen Säure endlich,  $\text{HNO}_2$ , kann man sich den Stickstoff sowohl mit drei, als auch mit fünf Valenzen begabt denken, es würde die salpetrige Säure alsdann entweder  $\text{O}^-\text{N}^+\text{O}^-\text{H}$  oder  $\begin{array}{c} \text{O}^-\text{N}^+\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  constituirt sein. Im ersten Falle wäre der Wasserstoff nur durch Vermittelung des Sauerstoffs, in zweiten jedoch direct mit dem Stickstoff verbunden.

**Stickoxydul**,  $\text{N}_2\text{O}$ , Lustgas. Es entsteht durch Einwirkung von Zinn oder Zink auf Salpetersäure. Rein erhält man es durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium, welches dabei in Stickoxydul und Wasser zerfällt:

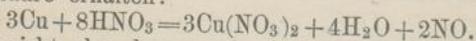


Es ist ein farbloses, süsslich schmeckendes Gas, welches durch einen Druck von 30 Atmosphären bei  $0^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden kann. Wasser absorhirt das Gas zu etwa  $\frac{3}{4}$  seines Volumens. Durch eine glühende Röhre geleitet zerfällt es in Stickstoff und Sauerstoff. Es giebt seinen Sauerstoff leicht ab. Eine glimmende Kerze entzündet sich in ihm, Schwefel und Phosphor verbrennen darin mit demselben Glanze wie in freiem Sauerstoff. Mit Wasserstoff gemengt explodirt es beim Anzünden wie Knallgas. In kleiner Menge eingeathmet erzeugt es einen aufgeregten, rauschartigen Zustand, in grösserer Menge wirkt es schädlich. Zuweilen wird es als Betäubungsmittel

angewendet. Es verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff. Sein spec. Gew. ist = 22.

Dem Stickstoffoxydul entspricht eine noch sehr wenig bekannte Säure, HNO, untersalpetrige Säure, von welcher bis jetzt nur das Silbersalz in reinem Zustande bekannt ist. Ihr Kaliumsalz wird durch Reduction des salpetrigsauren Kaliums erhalten.

**Stickoxyd**, NO, wird durch Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure erhalten:

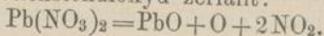


Es wirkt also der aus der Salpetersäure frei werdende Wasserstoff reducirend auf einen anderen Theil der Salpetersäure. Es ist ein farbloses Gas, welches in Wasser wenig (zu  $\frac{1}{20}$  Vol.) löslich ist, dagegen in grosser Menge von einer Lösung irgend eines Eisenoxydulsalzes mit dunkelrothbrauner Farbe aufgenommen wird. Es unterhält nur schwierig die Verbrennung, daher verlöschen die meisten brennenden Körper, wenn sie in das Gas getaucht werden. Nur Phosphor brennt in ihm mit grossem Glanze fort, ebenso Schwefelkohlenstoff, dessen Dämpfe mit Stickoxyd gemengt und entzündet mit intensiv blauer Flamme, die an chemisch wirksamen Strahlen sehr reich ist, brennen. In der Rothgluth zersetzt es sich zu NO<sub>2</sub> und N. Bei  $-11^\circ$  wird es durch einen Druck von 104 Atmosphären zur Flüssigkeit condensirt.

Es verbindet sich direct mit Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur. Werden zwei Mol. NO, also 4 Vol. mit einem Vol. O gemischt, so erhält man N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Salpetrigsäureanhydrid, werden dagegen 2 Vol. NO mit 1 Vol. O gemischt, so erhält man NO<sub>2</sub>. Sobald es mit Luft in Berührung kommt, bildet es rothe Dämpfe, indem es mit dem Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxyd sich vereinigt.

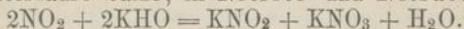
Wie mit Sauerstoff verbindet sich das Stickoxyd auch mit Chlor zu den beiden Körpern NOCl und NOCl<sub>2</sub>, zwei unter 0° sich condensirenden Gasen, die durch Wasser in Salzsäure, Stickoxyd und Salpetersäure zerlegt werden.

**Stickstoffdioxyd**, NO<sub>2</sub>, entsteht durch directe Vereinigung von 2 Vol. NO mit 1 Vol. O, ferner durch Erhitzen von salpetersaurem Blei Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, welches dadurch in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerfällt:



Es stellt eine gelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.45 vor, welche bei 22° siedet, sich dabei in einen rothgelben Dampf verwandelt, dessen Farbe um so intensiver wird, je höher die Temperatur steigt. Bei 9° verwandelt sie sich in farblose, bei 12° schmelzende Krystalle. Die Rothfärbung scheint von der Dissociation herzurühren, der Körper  $N_2O_4$  ist farblos,  $NO_2$  ist tiefroth gefärbt.

Durch Basen wird das Stickstoffdioxyd in salpetrigsaure und salpetersaure Salze, in Nitrite und Nitrate zerlegt:



Kaliumnitrit    Kaliumnitrat.

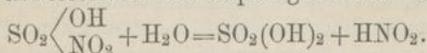
Durch heisses Wasser wird es in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt:



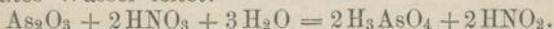
Darauf beruht die Darstellung der Schwefelsäure im Grossen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Stickstoffdioxyd absorbirt, es entsteht eine schön krystallisirende Verbindung  $SO_3NO_2H$  oder  $SO_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ , d. i. Schwefelsäure, in welcher ein

OH durch die Atomgruppe  $NO_2$  (die Nitrogruppe) ersetzt ist. Dieselbe Verbindung bildet sich auch in den Bleikammern, wenn die darin entstehende Schwefelsäure durch Wassermangel zu concentrirt wird, und setzt sich in Krystallen an die Wände der Bleikammern an. Daher ist sie mit dem Namen Bleikammerkrystalle belegt worden. Durch Wasser wird sie in Schwefelsäure und salpetrige Säure zersetzt:



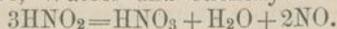
**Salpetrige Säure**,  $HNO_2$ , ist in wasserfreiem Zustande nicht bekannt. Ihre wässerige Lösung wird erhalten, wenn man die bei der Einwirkung von Stärke oder von Arsenigsäureanhydrid,  $As_2O_3$ , auf Salpetersäure entstehenden Dämpfe in kaltes Wasser leitet:



Arsenigsäure-  
anhydrid

Arsensäure

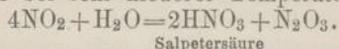
Schon bei gelindem Erwärmen zersetzt sich diese Lösung in Salpetersäure, Wasser und Stickoxyd:



Sie zersetzt Jodkalium und macht daraus Jod frei, kann daher durch diese Eigenschaft leicht erkannt werden (blaue

Jodstärkeverbindung). Ihre Salze entstehen meist durch Erhitzen der salpetersauren Salze.

Das Salpetrigsäureanhydrid,  $N_2O_3$ , entsteht ausser durch Vereinigung von 4 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff auch durch Zersetzung der flüssigen Untersalpetersäure mittelst Wasser bei sehr niederer Temperatur:



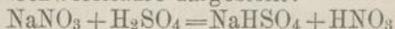
Salpetersäure

Es ist eine tiefblaue Flüssigkeit, die schon bei  $0^\circ$  in Stickstoffdioxyd und Stickoxyd zerfällt. Durch viel Wasser wird es in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt.

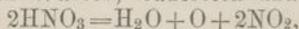
#### Salpetersäure $HNO_3$ .

Moleculargew. 63.

Die Salpetersäure, *Acidum nitricum*, findet sich als Natriumsalz an der Nordgrenze Chilis in grossen Lagern (Chilisalpeter), ausserdem als Kalium- oder Calciumsalz in den Höhlen heisser Gegenden. Dort ist sie dadurch entstanden, dass stickstoffhaltige organische Stoffe an der Luft bei Gegenwart von Wasser und starken Basen verwest sind. Salpetersäure entsteht, wenn man durch feuchte Luft anhaltend den electrischen Funken schlagen lässt. Gewöhnlich wird die Salpetersäure durch Erwärmen von salpetersaurem Natrium mit Schwefelsäure dargestellt:



Es bildet sich bei dieser Reaction neben der Salpetersäure primäres Natriumsulfat. Sie stellt in wasserfreiem Zustande eine farblose, an der Luft rauchende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.52 dar, welche die Haut gelb färbt, bei  $-40^\circ$  zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt und bei  $86^\circ$  zu sieden beginnt. Bei der Destillation zersetzt sie sich zum Theil in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd:



weshalb auch der Siedepunkt allmählig steigt und eine Wasser- und Stickstoffdioxyd-haltige Säure als Destillat gewonnen wird. Auch im Sonnenlicht zersetzt sie sich theilweise in dieselben Producte, vollständig aber, wenn sie dampfförmig durch glühende Röhren geleitet wird. Mit Wasser mischt sie sich in jedem Verhältniss. Wird eine verdünnte Salpetersäure destillirt, so geht zuerst fast reines Wasser über, der

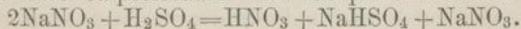
Siedepunkt steigt allmählig auf 121°, und nun geht eine Säure über, welche 68 Proc.  $\text{HNO}_3$  enthält und constant bei dieser Temperatur siedet. (Die Chlor- Brom- und Jodwasserstoffsäure zeigen ein ähnliches Verhalten.)

Die Salpetersäure wirkt stark oxydirend. Mit Ausnahme des Chlors, Broms und des Stickstoffs verwandelt sie auf Kosten ihres Sauerstoffs alle Metalloide in Säuren, und mit Ausnahme des Golds, des Platins und einiger ähnlicher Elemente löst sie alle Metalle zu salpetersauren Salzen auf.

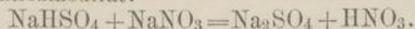
Auf einen Theil der organischen Stoffe wirkt sie oxydirend, auf einen anderen Theil substituierend ein, indem sie je ein H dieser Stoffe durch die Atomgruppe  $\text{NO}_2$  (Nitrogruppe) ersetzt.

Bei der Auflösung der Metalle in Salpetersäure wirkt der frei werdende Wasserstoff reducierend auf sie ein und verwandelt sie in niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs, und zwar je nach der Energie der Reaction in  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2(\text{OH})$  und sogar in  $\text{NH}_3$ . Ihre Salze sind alle in Wasser löslich. Durch Erhitzen gehen sie zum Theil in salpetrigsaure Salze unter Freiwerden von Sauerstoff über, zum Theil zersetzen sie sich in Sauerstoff, niedrigere Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Metalloxyd oder gar Metall.

Wenn man die Darstellung der Salpetersäure bei höherer Temperatur bewirkt, so wird ein Theil derselben in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zersetzt. Das Stickstoffdioxyd löst sich in der überschüssigen Salpetersäure und färbt sie roth. Diese Säure wird fabrikmässig dargestellt und heisst rothe rauchende Salpetersäure, *acidum nitricum fumans*. Man nimmt zu ihrer Darstellung entweder 2 Mol. salpetersaures Natrium ( $\text{NaNO}_3=170$  Theile) und 1 Mol. Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4=98$  Theile). Zuerst wirkt die Schwefelsäure nur auf die Hälfte des salpetersauren Natriums und erzeugt freie Salpetersäure und das primäre Natriumsulfat:



In der Hitze dagegen wirkt das primäre Natriumsulfat auf den noch unzersetzten Theil des salpetersauren Natriums, macht daraus Salpetersäure frei und verwandelt sich in secundäres Natriumsulfat:



Bei dieser Temperatur zerfällt jedoch schon ein grosser

Theil der Salpetersäure, und so erhält man eine Lösung von Stickstoffdioxid in Salpetersäure. Oder man stellt sie durch Erwärmen gleicher Moleküle salpetersauren Natriums und Schwefelsäure dar und zersetzt gegen Ende der Destillation einen Theil der Salpetersäure durch Einwerfen von etwas Holzkohle in das Destillationsgefäß.

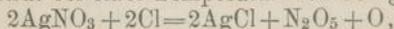
Die salpetersauren Salze heissen Nitrate, die salpetrigsauren Salze heissen Nitrite.

Wegen ihrer oxydirenden Eigenschaften entfärbt die Salpetersäure Indigolösung. Auf die Haut gebracht erzeugt sie gelbe Flecke. In der Medicin findet sie als starkes Aetzmittel Anwendung. In den Gewerben wird sie zu den verschiedensten Zwecken verwendet, zur Schwefelsäurefabrikation, zum Auflösen von Metallen, zur Anilinfabrikation etc.

Wird Salpetersäure (1 Vol.) mit Salzsäure (3 Vol.) gemischt, so erhält man eine Flüssigkeit mit ausserordentlich stark oxydirenden Eigenschaften, in welcher sich selbst diejenigen Metalle, welche von der Salpetersäure nicht angegriffen werden, auflösen, wie Gold und Platin. Diese Flüssigkeit heisst Königswasser, *aqua regia*, *acidum chloronitrosum*. Es entsteht nämlich aus der Salzsäure durch die Salpetersäure freies Chlor, ferner die beiden Chlorverbindungen des Stickoxyds  $\text{NOCl}$  und  $\text{NOCl}_2$ , und diese drei sind das Wirksame im Königswasser.

Da die Salpetersäure zur Trennung des Silbers, welches sich in ihr löst, vom Golde, auf das sie ohne Einwirkung ist, schon früh in Anwendung kam, wurde sie Scheidewasser genannt.

Salpetersäureanhydrid,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , entsteht, wenn Chlor über Silbernitrat bei einer Temperatur von  $60^\circ$  geleitet wird:



oder wenn bei niederer Temperatur Phosphorsäureanhydrid zu reiner wasserfreier Salpetersäure gegeben wird:



Das Salpetersäureanhydrid ist ein farbloser, in Prismen krystallisirender, bei  $30^\circ$  schmelzender und bei  $47^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedender Körper. Es ist wenig beständig, zerfällt leicht in Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Mit Wasser verbindet es sich unter starker Wärmeerzeugung zu Salpetersäure.

Die wichtigsten Verbindungen des Stickstoffs werden nach folgenden Methoden erkannt:

I. Ammoniakverbindungen. Sie werden alle durch Kaliumhydrat oder Natriumhydrat zersetzt, freies Ammoniak, welches an seinem Geruch zu erkennen ist, wird gebildet. Geringe Spuren von Ammoniak werden durch ein eigenthümlich bereitetes Mittel, das Nessler'sche Reagens nachgewiesen. Dasselbe ist eine Lösung von Quecksilberjodid in freie Kalilauge enthaltendem Kaliumjodid. Selbst Spuren von Ammoniak bringen darin eine Gelbfärbung hervor.

II. Salpetersäureverbindungen oder Nitrite. Sie werden alle durch Schwefelsäure in freie salpetrige Säure und Sulfate zersetzt. Diese Flüssigkeit wird mit einer Lösung von Jodkalium und Stärkemehlalkochung (Jodkaliumkleister) versetzt, wodurch sofort eine Blaufärbung eintritt. Die salpetrige Säure macht Jod aus Jodkalium frei (s. oben).

III. Salpetersäureverbindungen oder Nitrate. Sie werden, um die Salpetersäure aus ihnen frei zu machen, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und alsdann wird vorsichtig eine Lösung von Eisenvitriol hinzugefügt. Es tritt eine Braunfärbung (Verbindungen von Eisenoxyd mit Stickoxyd) ein.

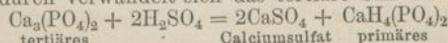
## Phosphor P.

Atomgewicht 31. Moleculargewicht 124.

Der Phosphor kommt in der Natur nie in freiem Zustande vor. Dagegen sind die phosphorsauren Salze ausserordentlich verbreitet. Als Calciumphosphat bildet er zuweilen bedeutende Lager und ist allenthalben in geringerer Menge in der Ackererde enthalten. Auch als Aluminiumphosphat (Wawellit) kommt er zuweilen in grösserer Menge vor. Im Pflanzen- und Thierkörper ist er enthalten und findet sich namentlich in den Pflanzenaschen, den Knochen (als Calciumphosphat) und in der Gehirn- und Eidottersubstanz.

Er wird aus der Knochenasche dargestellt.

Die Knochenasche, welche etwa 80 Proc. tertiäres Calciumphosphat  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  enthält, wird mit concentrirter Schwefelsäure vermischt. Dadurch verwandelt sich das tertiäre Salz in das primäre:



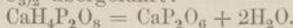
tertiäres  
Calciumphosphat

Calciumsulfat

primäres  
Calciumphosphat.

Zugleich entsteht Calciumsulfat oder Gips, welcher in Wasser schwer löslich ist, während das primäre Calciumphosphat ausserordentlich leicht löslich ist. Es wird deshalb mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Kohlenpulver und Sand gemischt und dann zur Trockene verdampft. Der trockene

Rückstand wird in geeigneten Apparaten stark geglüht. Durch das Glühen wird zuerst das primäre Calciumphosphat in Calciummetaphosphat  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  übergeführt:

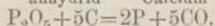


primäres Calciummeta-  
Calciumphosphat phosphat.

Das Calciummetaphosphat wird durch den Sand (Kieselsäureanhydrid) in kieselsaures Calcium und Phosphorsäureanhydrid und dieses endlich durch die reducirende Kraft der Kohle in Phosphor verwandelt, während zugleich Kohlenoxyd  $\text{CO}$  entweicht:



Calciummeta- Kieselsäure- Kieselsaures Phosphor-  
phosphat anhydrid Calcium säureanhydrid.



Der so gewonnene Phosphor wird zur weiteren Reinigung entweder unter Wasser geschmolzen und durch Gensleder gepresst, oder nochmals destillirt und in Stangenformen gegossen.

Er bildet, so dargestellt, eine schwach gelblich gefärbte, durchscheinende, bei gewöhnlicher Temperatur weiche und wie Wachs schneidbare, in der Kälte harte und spröde Masse, welche bei  $44^\circ$  schmilzt und bei  $290^\circ$  siedet. Er besitzt das spec. Gew. 1.83, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, aus welchem er beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in Rhombendodekaedern krystallisirt. Er ist mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig, und darauf beruht die Erkennung desselben in sehr kleinen Quantitäten (bei Phosphorvergiftungen). Beim Aufbewahren unter Wasser wird er am Lichte allmählig auf der Oberfläche matt und undurchsichtig, krystallinisch, und färbt sich gelb. Er verbindet sich ausserordentlich leicht mit Sauerstoff. Wird er an der Luft zum Schmelzen erhitzt, so entzündet er sich und brennt mit grossem Glanze, einen weissen Rauch (Phosphorsäureanhydrid) verbreitend. Er raucht an der Luft und oxydirt sich allmählig. Dabei kann seine Temperatur sich bis zur Entzündung steigern. Er leuchtet im Dunkeln und besitzt einen eigenthümlichen Geruch.

Wegen seiner niedrigen Entzündungstemperatur ( $44-46^\circ$ ) kann er selbst unter Wasser verbrannt werden, wenn man ihn unter heissem Wasser geschmolzen erhält und auf seine Oberfläche Sauerstoff oder Luft leitet.

Er ist sehr giftig. Wegen seiner leichten Entzündbarkeit darf er nur unter Wasser aufbewahrt werden, erfordert auch bei dem Arbeiten mit ihm vielfache Vorsicht.

Er verbindet sich nicht direct mit Wasserstoff und Stick-

stoff, dagegen mit fast allen anderen Elementen, mit vielen, wie mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, unter Feuererscheinung.

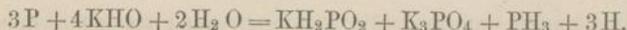
Lässt man Phosphor längere Zeit im directen Sonnenlichte stehen, oder erhitzt man ihn einige Stunden auf  $250^{\circ}$ , oder nur wenige Minuten auf  $300^{\circ}$ , natürlich in luftdichten und luftfreien Gefässen, so wird er roth und hat alle seine charakteristischen Eigenschaften verloren. Er bildet dann ein scharlachrothes Pulver, welches in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, an der Luft sich nicht verändert, erst beim Erhitzen auf  $260^{\circ}$  an der Luft sich entzündet, nicht giftig wirkt, nicht raucht, keinen Geruch besitzt, das spec. Gew. 2.2 hat, kurz ein in jeder Beziehung vom gewöhnlichen Phosphor verschiedener Körper ist. Man hat diese Modification rothen oder amorphen Phosphor genannt, weil man ihn früher nur amorph erhielt. Wenn man ihn aber bei Luftabschluss mit Blei sehr stark erhitzt, so löst er sich im heissen Blei auf und scheidet sich beim langsamen Erkalten desselben in kleinen schwärzlichen Rhomboëdern aus. Bei der Destillation geht er zum Theil wieder in gewöhnlichen Phosphor über. Er verbindet sich wie der gewöhnliche Phosphor mit fast allen Elementen, aber mit weit geringerer Energie.

Der Phosphor ist 1669 von Brand und unabhängig von ihm von Kunkel im Harn entdeckt und aus ihm dargestellt worden. Wegen seines Leuchtens im Dunkeln hat er seinen Namen (*φωσφόρος*, Lichtträger) erhalten.

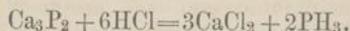
#### Verbindungen des Phosphors:

1) mit Wasserstoff. Obwohl der Phosphor sich nicht direct mit Wasserstoff verbindet, sind doch mehrere Körper bekannt, welche aus den beiden Elementen bestehen. Sie werden gewöhnlich nach ihrem Aggregatzustande unterschieden in a) gasförmigen Phosphorwasserstoff,  $\text{PH}_3$ , dem Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , entsprechend, b) flüssigen Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_2\text{H}_4 = \text{H}_2\text{P} \text{PH}_2$  und c) festen Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_4\text{H}_2 = \text{HP}=\text{P}=\text{PH}$ .

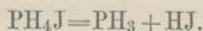
a. Gasförmiger Phosphorwasserstoff entsteht, gemengt mit Wasserstoff, beim Kochen von gewöhnlichem Phosphor mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat oder Natriumhydrat. Zugleich bildet sich unterphosphorigsaures Kalium,  $\text{KH}_2\text{PO}_2$ , und phosphorsaures Kalium,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ :



Er entsteht ferner neben flüssigem Phosphorwasserstoff durch Zersetzung des Phosphorcalciums  $Ca_3P_2$  mittelst Wasser oder Salzsäure:



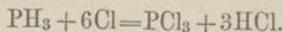
Rein erhält man ihn durch Zersetzung des Phosphoniumjodids,  $PH_4J$ , mit Wasser, wobei sich das Phosphoniumjodid geradeauf in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff spaltet:



Der gasförmige Phosphorwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm knoblauchartig riechendes Gas, unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht brennbar (zu Wasser und Phosphorsäure), aber, wenn er ganz rein ist, nicht selbstentzündlich. Der nach den beiden ersten oben angegebenen Methoden bereitete Phosphorwasserstoff ist selbstentzündlich, erfordert daher bei seiner Darstellung grosse Vorsicht.

Jede Blase solchen Phosphorwasserstoffs verbrennt, sobald sie an die Luft tritt, mit heller Flamme und bildet einen in die Höhe steigenden, immer breiter werdenden, weissen Dampfkring.

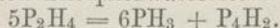
Seine Selbstentzündlichkeit dankt er einem geringen Gehalte an flüssigem Phosphorwasserstoff, welcher diese Eigenschaft in hohem Grade besitzt. Der selbstentzündliche gasförmige Phosphorwasserstoff verliert diese Eigenschaft, wenn er über Wasser aufgefangen längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, oder wenn er mit einigen Stoffen, wie Kohle, Schwefel, in Berührung bleibt. Dagegen erlangt der reine Phosphorwasserstoff die Fähigkeit der Selbstentzündlichkeit sofort, wenn ihm eine Spur salpetrige Säure beigegeben wird. Er ist ein starkes Gift. Durch Chlor wird er sogleich zersetzt in Chlorphosphor  $PCl_3$  und Salzsäure:



Er vereinigt sich mit Brom- und Jodwasserstoffsäure zu krystallinischen Verbindungen, ebenso mit Zinnchlorid, Antimonchlorid, Titanchlorid. Von Silbernitrat wird er zersetzt. Die wichtigste Verbindung, die er eingeht, ist die mit Jodwasserstoffsäure, das

Phosphoniumjodid,  $\text{PH}_4\text{J}$ . Es wird dargestellt durch Zersetzung von Jodphosphor mit wenig Wasser, bildet glasglänzende, farblose, durchsichtige, würfelförmige, rhomboëdrische Krystalle, welche beim Erwärmen unter theilweiser Zersetzung sublimiren und durch Wasser in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff zerlegt werden.

b. Flüssiger Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , wird erhalten, wenn man selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff durch eine stark abgekühlte Röhre leitet, und stellt dann eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vor. Er entzündet sich an der Luft und zersetzt sich allmählig in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff:



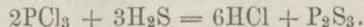
c. Fester Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_4\text{H}_2$ , entsteht bei der Zersetzung von Phosphorcalcium durch warme concentrirte Salzsäure, und bei der Zersetzung von zweifach Jodphosphor durch heisses Wasser. Er ist ein gelbes, flockiges Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft auf  $160^\circ$  sich entzündet, beim Erhitzen im Kohlensäuregas in Phosphor und Wasserstoff zerfällt.

2. Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen Cl, Br, J. Sie entstehen alle durch directe Vereinigung der Elemente und werden alle durch Wasser zersetzt.

**Phosphortrichlorid**,  $\text{PCl}_3$ , entsteht, wenn ein Strom trockenen Chlorgases über etwas erwärmten Phosphor geleitet wird. Der Phosphor verbrennt im Chlorgas mit fahlblauer Flamme. Es ist eine farblose, eigenthümlich riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche das spec. Gew. 1.6 besitzt, bei  $78^\circ$  siedet und durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure,  $\text{PH}_3\text{O}_3$ ,



durch Schwefelwasserstoff in Salzsäure und Schwefelphosphor  $\text{P}_2\text{S}_3$  zerlegt wird:

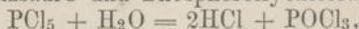


Phosphor löst sich in bedeutender Quantität darin auf.

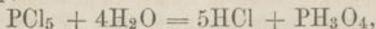
Das Phosphortrichlorid verbindet sich direct mit einem Molecül Chlor, es entsteht

**Phosphorpentachlorid**,  $\text{PCl}_5$ , welches auch direct aus Phosphor erhalten werden kann, wenn überschüssiges Chlor darüber geleitet wird. Es ist eine farblose, eigen-

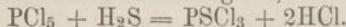
thümlich riechende, an der Luft stark rauchende krystallische Masse, welche unter theilweiser Zersetzung bei 150° schmilzt und zugleich siedet. Durch wenig Wasser wird es zersetzt in Salzsäure und Phosphoroxchlorid, POCl<sub>3</sub>:



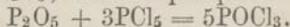
durch vieles Wasser dagegen in Salzsäure und Phosphorsäure, PH<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:



durch Schwefelwasserstoff in Phosphorsulfchlorid, PSCl<sub>3</sub>, eine farblose, bei 124° siedende Flüssigkeit, und Salzsäure:



Phosphoroxchlorid, POCl<sub>3</sub>, entsteht, wie oben angegeben, durch Zersetzung des Phosphorpentachlorids mit wenig Wasser, ferner bei der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, auf Phosphorpentachlorid:



Es ist eine farblose, bei 107° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1.7. Durch Wasser wird es langsam in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt:



Phosphortribromid, PBr<sub>3</sub>, wird erhalten, wenn zu in Schwefelkohlenstoff gelöstem Phosphor Brom in berechneter Menge (auf 31 Theile P 3 × 80 = 240 Theile Br) tropfenweise hinzugesetzt und darauf der Schwefelkohlenstoff abdestillirt wird. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende, bei 175° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 2.9. Durch Wasser wird es in Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure zersetzt:



Wird zu Phosphortribromid Brom hinzugefügt, so entsteht

Phosphortribromid, PBr<sub>5</sub>, welches eine gelbe, krystallische, schon bei 100° in Brom und Tribromid zerfallende Masse darstellt. Durch Wasser wird es zersetzt. Wenig Wasser erzeugt daraus

Phosphoroxbromid, POBr<sub>3</sub>, eine bei 45° schmelzende, bei 195° siedende feste Masse. Phosphortrichlorid vereinigt sich auch mit Brom zu Phosphorchlorobromid, PCl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, welches nur bei niederer Temperatur besteht, bei gewöhnlicher Temperatur sich schon in zwei Flüssigkeitsschichten (Phosphortrichlorid und Brom) trennt.

Die Jodide des Phosphors werden wie die Bromide dargestellt. Man löst Phosphor in Schwefelkohlenstoff, fügt in kleinen Portionen die nöthige Menge Jod hinzu, und destillirt darauf den Schwefelkohlenstoff ab.

In schönen rothen Krystallen erhält man Phosphordijodid, PJ<sub>2</sub> (oder P<sub>2</sub>J<sub>4</sub>) und Phosphortrijodid, PJ<sub>3</sub>, die beide durch

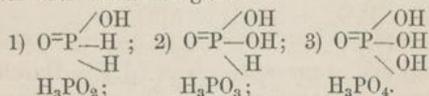
Wasser in Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure, und in Phosphorwasserstoff (Bildung von Phosphoniumjodid) zerlegt werden.

### 3) Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff und Hydroxyl.

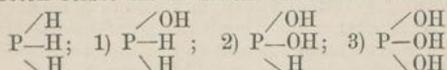
Diese Verbindungen sind nicht alle analog den Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. Am meisten Uebersicht über dieselben gewährt die Annahme, dass in ihnen (mit einer Ausnahme) der Phosphor fünfwerthig auftritt, und dass sie sich von einer bis jetzt noch nicht dargestellten Verbindung  $H_3PO$  ableiten. In dieser hätte sich nämlich zu dem Phosphorwasserstoff  $H_3P$  ein O addirt,

sich mit beiden Affinitäten an das P gelagert:  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ ;  $\begin{array}{c} \text{v} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ .

Denken wir uns nun, dass in der letzteren Verbindung ( $H_3PO$ ) der Wasserstoff nach einander durch Hydroxyl ersetzt würde, so erhielten wir drei Verbindungen:



Alle drei Verbindungen sind bekannt, sie heissen beziehungsweise unterphosphorige Säure, phosphorige Säure, Phosphorsäure. Wir könnten uns freilich auch in dem Phosphorwasserstoff selbst die H durch OH ersetzt denken:



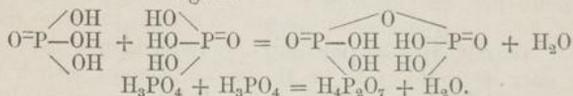
und es würde dann 1) gleich zusammengesetzt aber in seinen Eigenschaften verschieden sein von dem oben angenommenen Körper  $H_3PO$ , er würde diesem Körper isomer sein. Ausserdem würde er dem Hydroxylamin analog sein. Er ist ebenfalls nicht bekannt. Ferner würde No. 2 isomer sein der unterphosphorigen Säure, auch diese Verbindung ist nicht bekannt. Endlich ist No. 3 isomer der oben als phosphorige Säure bezeichneten Verbindung. Sie ist vielleicht die uns bekannte phosphorige Säure, während es noch fraglich ist, ob die Säure  $O^-\text{PH}(\text{OH})_2$  in Wirklichkeit existirt.

Aus dem von uns aufgestellten Schema folgt, dass die unterphosphorige Säure  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ , welche nur ein Hydroxyl besitzt, also nur ein durch Metalle leicht vertretbares Wasserstoffatom, eine einbasische Säure ist, die Phosphorsäure  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ , welche drei Hydroxyle besitzt, also drei durch Metalle vertretbare Wasserstoff-

atome, dreibasisch ist, die genauer untersuchte Säure  $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \text{P} - \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$  ebenfalls dreibasisch sein müsste. Allein von dieser letzten Säure sind nur Salze bekannt, welche zwei H durch Metalle vertreten haben, man könnte sie daher als zweibasische Säure auffassen, wenn nicht ihre Bildungsweise (aus  $\text{PCl}_3$ , in welchem durch Wasserzersetzung die drei Cl durch drei OH ausgetauscht werden,  $\text{PCl}_3 + 3\text{HHO} = 3\text{HCl} + \text{P}(\text{OH})_3$ ), dagegen spräche.

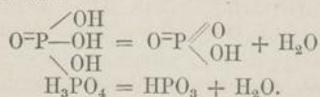
Die Phosphorsäure zeigt aber auch den interessantesten Fall der Anhydridbildung. Aus ihr können durch Austritt von Wasser, indem je ein Hydroxyl eines Molecüls mit einem H eines zweiten oder auch desselben Molecüls zusammentritt und Wasser bildet, welches sich ausscheidet, drei verschiedene Körper entstehen:

1) Ein OH eines Molecüls tritt mit einem H eines zweiten Molecüls zu Wasser vereint aus, so dass beide Molecüle zu einem Mol. sich zusammenlagern:



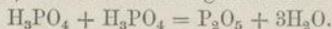
Der neu entstehende Körper ist das erste Anhydrid der Phosphorsäure, er ist selbst eine Säure und zwar eine vierbasische, er heisst Pyrophosphorsäure oder Paraphosphorsäure.

2) Zwei OH eines Molecüls treten mit 2H eines anderen Mol., oder was dasselbe ist, ein OH tritt mit einem H desselben Mol. als Wasser vereint aus:



Der entstehende Körper ist das zweite Anhydrid der Phosphorsäure, ist selbst eine Säure und zwar eine einbasische, und heisst Metaphosphorsäure.

3) Alle drei OH treten mit drei H eines anderen Molecüls zu Wasser vereint aus, und beide Mol. lagern sich zu einem zusammen:



Der nun entstehende Körper ist das dritte und letzte Anhydrid der Phosphorsäure, er ist keine Säure mehr, denn er besitzt keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff mehr. Er heisst Phosphorsäureanhydrid.

Die Säuren des Phosphors sind demnach:

- 1) unterphosphorige Säure,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,
- 2) phosphorige Säure,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,
- 3) Phosphorsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,

4) Pyrophosphorsäure,  $H_4P_2O_7$ ,

5) Metaphosphorsäure,  $HPO_3$ .

Schliesslich sind noch zu erwähnen das Phosphorigsäureanhydrid,  $P_2O_3$ , und das Phosphorsäureanhydrid  $P_2O_5$ , welche keine Säuren sind.

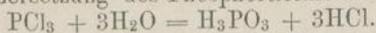
**Unterphosphorige Säure**,  $H_3PO_2$ , wird durch Zersetzung des Bariumsalzes mittelst Schwefelsäure erhalten. Durch Kochen von Phosphor mit Bariumhydrat erhält man neben Phosphorwasserstoff und phosphorsaurem Barium auch unterphosphorigsaures Barium, welches in Lösung bleibt, während das Bariumphosphat in Wasser unlöslich ist und sich ausscheidet. Wird die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so bildet sich unlösliches Bariumsulfat, und man erhält eine Lösung der freien unterphosphorigen Säure, aus welcher man durch Verdampfen des Wassers die freie Säure erhält. Sie stellt farblose, bei  $17^\circ$  schmelzende Krystallblätter dar, ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich und zersetzt sich beim Erwärmen unter Aufschäumen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:



Wegen ihres Bestrebens, Sauerstoff aufzunehmen und sich in Phosphorsäure zu verwandeln, wirkt sie stark reducierend, scheidet viele Metalle aus ihren Lösungen aus, reducirt die Schwefelsäure zu Schwefligsäureanhydrid, sogar zu Schwefel etc.

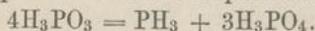
Sie ist eine einbasische Säure und bildet in Wasser lösliche Salze, welche in wässriger Lösung aus der Luft Sauerstoff absorbiren und sich allmählig in phosphorsaure Salze umwandeln. Beim Erhitzen zersetzen sich ihre Salze unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Wasser in pyrophosphorsaure und metaphosphorsaure Salze, bei einigen unter Bildung von Phosphormetall. Sie heissen Hypophosphite.

**Phosphorige Säure**,  $H_3PO_3$ . Die phosphorige Säure entsteht durch Zersetzung des Phosphortrichlorids mit Wasser:



Sie entsteht auch, aber zugleich mit Phosphorsäure, wenn Phosphor an feuchter Luft sich langsam oxydirt. Sie stellt

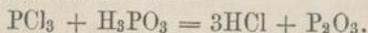
eine farblose, krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse dar, absorbiert den Sauerstoff der Luft und verwandelt sich allmählig in Phosphorsäure. In der Hitze zerlegt sie sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:



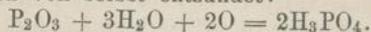
Sie ist ein kräftiges Reductionsmittel, reducirt Silber aus seinen Salzen und verwandelt Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür. Durch oxydirende Mittel, wie Salpetersäure, Chlor und Brom bei Gegenwart von Wasser, wird sie schnell in Phosphorsäure übergeführt.

Die phosphorige Säure (nur die durch Zersetzung des Phosphortrichlorids entstandene ist näher untersucht) bildet Salze, in denen ein H und 2H durch Metalle vertreten sind. Wahrscheinlich ist sie trotzdem eine dreibasische Säure. Ihre Salze, welche Phosphite heissen, zersetzen sich unter Wasserstoffentwicklung in pyrophosphorsaure Salze, bei einigen unter Bildung von Phosphormetall.

Das Phosphorigsäureanhydrid,  $\text{P}_2\text{O}_3$ , entsteht, wenn ein langsamer trockener Luftstrom über erwärmten Phosphor geleitet wird, so dass der Phosphor nicht vollständig verbrennen kann, oder wenn Phosphortrichlorid und phosphorige Säure auf einander wirken:



Es stellt eine weisse pulverige Masse dar, die mit Begierde Feuchtigkeit und Sauerstoff aus der Luft anzieht und sich dabei zuweilen von selbst entzündet:



Es löst sich in Wasser zu phosphoriger Säure.

#### Phosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Moleculargewicht 98.

Die Phosphorsäure, *Acidum phosphoricum*, ist das letzte Oxydationsproduct des Phosphors und entsteht daher durch Oxydation desselben mittelst stark oxydirender Stoffe.

Sie wird durch Erwärmen des Phosphors mit Salpetersäure dargestellt und bildet nach dem Verdampfen ihrer Lösung lange, farblose und geruchlose, prismenförmige Krystalle, die an der Luft zu einer farblosen, syrupartigen

Flüssigkeit zerfließen. Sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich.

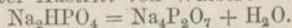
Die Phosphorsäurelösung verändert eine Eiweisslösung nicht. Mit Silbernitratlösung vermischt erzeugen ihre löslichen Salze einen gelben Niederschlag:  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

Sie ist eine dreibasische Säure und bildet drei Reihen von Salzen. Ihre neutralen Salze sind meist in Wasser unlöslich.

Die Phosphorsäure findet in der Medicin (bei fieberhaften Leiden, Hysterie etc.) und in den Gewerben (Zeugdruckerei) Anwendung.

**Pyrophosphorsäure**,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , entsteht durch längeres Erhitzen der Phosphorsäure auf  $200-300^\circ$ .

Ihr Natriumsalz entsteht durch Glühen des secundären Natriumphosphats unter Austritt von Wasser:



Sie ist eine farblose, krystallinische Masse, leicht in Wasser löslich, in Lösung allmählig in gewöhnliche Phosphorsäure übergehend. Eine Eiweisslösung wird durch sie nicht verändert. Silbernitratlösung erzeugt mit der Lösung eines Salzes dieser Säure einen weissen Niederschlag:  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Sie ist eine vierbasische Säure, deren Salze, Pyrophosphate genannt, durch Glühen der secundären Phosphate oder der Phosphite und Hypophosphite entstehen. Diese Salze gehen beim Kochen mit verdünnten Säuren in Phosphate über.

**Metaphosphorsäure**,  $\text{HPO}_3$ , entsteht durch längeres Erhitzen der Phosphorsäure auf  $400^\circ$ , durch Auflösen des Phosphorsäureanhydrids in Wasser, und als Salz durch Glühen der primären Phosphate. Sie stellt eine glasartige, durchsichtige Masse dar (*acidum phosphoricum glaciale*), die beim Erhitzen schmilzt und beim Glühen sich verflüchtigt. Ihre Lösung coagulirt eine Eiweisslösung. Ihre Salzlösungen geben mit Silbernitratlösung eine weisse Fällung. Sie geht in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Erhitzen in gewöhnliche Phosphorsäure über.

Sie ist eine einbasische Säure. Wahrscheinlich existiren von ihr mehrere Modificationen, welche durch Aneinanderlagerung mehrerer Molecüle zu einem Mol. (Polymerisation) entstanden sind. Ihre Salze, Metaphosphate,

gehen schon beim Kochen mit Wasser in primäre Phosphate über.

**Phosphorsäureanhydrid**,  $P_2O_5$ , entsteht durch Verbrennen von Phosphor in einem Strom trockener Luft und bildet eine voluminöse weisse amorphe Masse, welche nicht flüchtig ist, mit grösster Begierde die Feuchtigkeit der Luft anzieht und zerfliesst, und unter Zischen sich in Wasser zu Metaphosphorsäure löst. Sie ist das vorzüglichste Mittel zum Trocknen von Gasen.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel sind vier bekannt, von denen die mit höherem Schwefelgehalt am besten durch Erwärmen von rothem Phosphor mit Schwefel in bestimmten Quantitäten dargestellt werden. Gewöhnlicher Phosphor vereinigt sich mit Schwefel in heftiger und gefährlicher Reaction.

- 1)  $P_4S$ , farblose, an der Luft sich leicht entzündende Flüssigkeit.
- 2)  $P_2S$ , hellgelbe, an der Luft sich entzündende Flüssigkeit. Beide können durch Zusammenreiben von Phosphor und Schwefel unter Wasser dargestellt werden.
- 3)  $P_2S_3$ , Phosphortrisulfid, weisse krystallinische, bei  $290^\circ$  schmelzende Masse durch Wasser in  $3H_2S$  und  $PH_3O_3$  zersetzbar.
- 4)  $P_2S_5$ , Phosphorpentasulfid, hellgelbe krystallinische Masse, in hoher Temperatur ( $530^\circ$ ) ohne Zersetzung destillirbar. Wird durch Wasser in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt.

Die beiden letzteren Sulfide werden durch Erwärmen von rothem Phosphor (62 Th.) mit der nöthigen Quantität (96 oder 160 Th.) Schwefel dargestellt.

Endlich sind noch Phosphorverbindungen bekannt, welche die Atomgruppe  $NH_2$  (Amin) enthalten, z. B.  $POCl_2(NH_2)$ ,  $POCl(NH_2)_2$ ,  $PO(NH_2)_3$ . Sie können hier wegen ihrer geringen Wichtigkeit übergangen werden.

**Erkennung des Phosphors.** In Vergiftungsfällen erkennt man geringe Mengen von Phosphor dadurch, dass man die zu untersuchende Substanz (Mageninhalt etc.) mit vielem Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden ist, destillirt. Der mit den Wasserdämpfen überdestillirende Phosphor macht das Kühlrohr im Dunkeln leuchten und setzt sich in der Vorlage in Substanz ab.

Die wichtigsten Verbindungen des Phosphors werden nach folgenden Verbindungen erkannt:

I. Phosphorsäureverbindungen oder Phosphite. In verdünnter Salzsäure gelöst bringen sie in Quecksilberchloridlösung bei mässigem Erwärmen einen weissen (Quecksilberchlorür)

oder grauen (Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber) Niederschlag hervor.

II. Phosphorsäureverbindungen oder Phosphate. In mit Ammoniumchlorid und Ammoniak versetztem Magnesiumsulfat bringen sie eine weisse Fällung hervor (Magnesium-Ammoniumphosphat). In Silbernitratlösung bringen sie eine gelbe Fällung hervor.

### Arsen As.

Atomgewicht 75. Moleculargewicht 300.

Das Arsen ist in der Natur sehr verbreitet. Es kommt sowohl gediegen vor, als Fliegenstein oder Scherbenkobalt, als auch in Verbindungen, und zwar mit Sauerstoff verbunden als Arsenikblüthe (Arsenigsäureanhydrid,  $As_2O_3$ ), mit Sauerstoff und Metallen, namentlich als Pharmakolith (arsensaures Calcium), mit Schwefel als Realgar,  $As_2S_2$ , und als Auripigment,  $As_2S_3$ , endlich mit Metallen, als Speiskobalt,  $CoAs_2$ , Glanzkobalt,  $CoAs_2 \cdot CoS_2$ , Kupfernichel,  $NiAs$ , Arsenikalkies,  $FeAs_2$ , Arsenkies,  $FeAs_2FeS_2$ , und Arseneisen,  $Fe_4As_6$ .

In den Fahlerzen, Rothgiltigerzen und einigen anderen seltener vorkommenden Mineralien bildet es einen integrierenden Bestandtheil.

Es wird im Grossen aus dem Arsenkies gewonnen, indem dieser mit etwas Eisen vermischt erhitzt wird. Das Arsen verflüchtigt sich und wird durch abermalige Sublimation gereinigt. Zuweilen stellt man es durch Erhitzen des Arsenigsäureanhydrids mit Kohle dar.

Das Arsen tritt wie der Phosphor in zwei Modificationen auf:

- a. krystallisirt, stahlgraue, stark glänzende Rhomboëder von 5.73 spec. Gew.
- b. amorph, schwarz, glasglänzend, mit dem spec. Gew. 4.71.

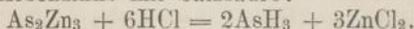
Das Arsen verflüchtigt sich ohne zu schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser. An trockener Luft verändert es sich nicht, an feuchter wird es matt. An der Luft erhitzt verbrennt es unter Verbreitung eines eigenthümlichen knoblauchartigen Geruchs zu Arsenigsäureanhydrid. Es verbindet sich

mit den meisten Elementen direct, mit einigen, wie mit Chlor, unter Feuererscheinung. Es wird von Salzsäure nicht verändert, von Salpetersäure zu Arsenigsäureanhydrid und Arsensäure, von Königswasser nur zu Arsensäure oxydirt.

Es wirkt giftig, wahrscheinlich weil es sich leicht oxydirt.

1) Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

**Arsenwasserstoff**,  $\text{AsH}_3$ , entsprechend dem  $\text{PH}_3$ . Er entsteht durch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf alle Arsenverbindungen, namentlich auf die Sauerstoffverbindungen desselben. Man stellt ihn rein dar durch Zersetzen des Arsensinks mit Salzsäure:



Er ist ein äusserst giftiges, farbloses, unangenehm riechendes Gas, welches bei  $-40^\circ$  sich condensirt. Er ist entzündlich und verbrennt mit fahlblauer Flamme zu Wasser und Arsenigsäureanhydrid. Bei unzureichendem Luftzutritt oder bei starker Abkühlung der Flamme verbrennt nur der Wasserstoff zu Wasser, und das Arsen scheidet sich als solches ab. Kühlt man daher die Flamme brennenden Arsenwasserstoffs durch eine hineingehaltene kalte Porcellanschale ab, so entstehen schwarze glänzende Flecken auf der Schale (Arsenflecken). Durch Hitze wird er in seine Bestandtheile, in Wasserstoff und metallisches Arsen, zerlegt. Wenn man Arsenwasserstoff durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Röhre leitet, so setzt sich hinter der erhitzten Stelle das Arsen als metallischer, spiegelnder Ueberzug ab (Arsenspiegel, Mittel zur Auffindung des Arsens). Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chlor, Brom, Jod bei Gegenwart von Wasser) wird er zerstört. Durch Silbernitratlösung geleitet wird er zu arseniger Säure oxydirt.

Ausser diesem gasförmigen Arsenwasserstoff giebt es noch einen

**Festen Arsenwasserstoff**,  $\text{As}_4\text{H}_6$ , welcher aus Arsenverbindungen durch nascirenden Wasserstoff bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht. Er ist ein rothbraunes Pulver, das in der Hitze sich zersetzt.

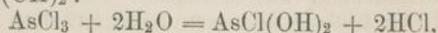
Da die Erzeugung des Arsenwasserstoffs aus Arsenverbindungen als wichtigstes Erkennungsmittel zur Auffindung des Arsens in der forensischen Analyse ist, so hat man die Gegenwart von Salpetersäure zu vermeiden, oder wenigstens die Wirkung derselben (durch Zusatz von Essigsäure) zu verringern.

2) Verbindungen des Arsens mit den Halogenen. Sie entstehen wie die entsprechenden Phosphorverbindungen durch directe Vereinigung, sind jedoch nicht so zahlreich wie jene. Sie werden alle durch Wasser zersetzt.

**Arsenchlorid**,  $\text{AsCl}_3$ ; entsteht durch Leiten von Chlor über Arsen oder von Salzsäuregas über Arsenigsäureanhydrid:



Es ist eine farblose, an der Luft rauchende, bei  $134^\circ$  siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 2.2, welche sehr giftig ist, mit wenig Wasser sich mischt, allmählig aber zu einer Verbindung  $\text{AsCl}(\text{OH})_2$ :



durch vieles Wasser jedoch schnell zu Arsenigsäureanhydrid zersetzt wird.

**Arsenbromid**,  $\text{AsBr}_3$ , ist ein farbloser, fester, bei  $20^\circ$  schmelzender, bei  $220^\circ$  siedender Körper, welcher durch Wasser ähnlich dem Chlorid zerlegt wird.

**Arsenjodid**,  $\text{AsJ}_3$ , feste rothe Masse. Aehnlich der vorhergehenden Verbindung.

3) Sauerstoffverbindungen des Arsens. Das Arsen bildet nicht so zahlreiche Verbindungen mit Sauerstoff, wie der Phosphor, seine Verbindungen sind jedoch den analogen des Phosphors sehr ähnlich.

Der unterphosphorigen Säure entspricht keine Arsenverbindung, der phosphorigen Säure nur eine des Arsens in Salzen. In freiem Zustande ist nur das Anhydrid bekannt.

**Arsenigsäureanhydrid**,  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Es kommt in der Natur vor und heisst Arsenikblüthe. Es entsteht beim Verbrennen des Arsens oder der Arsenmetalle an der Luft, also beim Rösten derselben, und wird in grossen gemauerten Räumen (Giftkammern), in denen es sich verdichtet, aufgefangen. So dargestellt bildet es weisse, amorphe, glasartige Massen, welche beim Aufbewahren allmählig undurchsichtig und porcellanartig werden. Dabei vergrössert sich sein specifisches Gewicht ein wenig. Es geht nämlich das amorphe Anhydrid allmählig in den krystallisirten Zustand über. Aus Lösungsmitteln und beim langsamen Erkalten

seines Dampfes krystallisirt es in regulären Octaëdern, kommt aber auch in den Giftkammern in rhombischen Prismen krystallisirt vor. In Wasser ist es schwer löslich, etwas leichter in Salzsäure. Hat man das glasige Anhydrid in heisser Salzsäure gelöst, so beobachtet man beim Erkalten der Lösung, wobei es zum Theil auskrystallisirt, im Dunkeln kleine Lichtfünkchen, die jedesmal die Ausscheidung eines kleinen Krystalls anzeigen.

Unter gewöhnlichem Luftdruck erhitzt sublimirt das Arsenigsäureanhydrid ohne vorher zuschmelzen, bei höherem Druck (in geschlossenen Röhren, in welchen der zuerst gebildete Dampf den grösseren Druck hervorbringt) schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Glas erstarrt.

Es ist sehr giftig und besitzt einen schwachen, süsslichen Geschmack. Durch glühende Kohle wird es zu Arsen reducirt, durch concentrirte Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt, durch Salzsäuregas beim Erwärmen in Arsenchlorid, und durch nascirenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff verwandelt.

Die ihm entsprechende Säure ist nicht bekannt, doch geht es mit Basen salzartige Verbindungen ein, in denen eine hypothetische Säure  $H_3AsO_3$ , entsprechend der phosphorigen Säure, angenommen werden kann; ausserdem sind jedoch Salze bekannt, in denen eine Säure  $HAsO_2$  angenommen werden muss, also gleichsam eine metarsenige Säure.

Die Salze der arsenigen Säure heissen Arsenite. Das Arsenigsäureanhydrid selbst heisst im Handel weisser Arsenik.

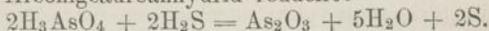
Das specifische Gewicht des Dampfes des Arsenigsäureanhydrids sollte 99 sein ( $\frac{As_2O_3}{2} = \frac{2 \times 75 + 3 \times 16}{2} = 99$ ), ist jedoch doppelt so gross, also 198, gefunden worden. Man müsste daher die Verbindung eigentlich  $As_4O_6$  schreiben, aber man hat, um ihre Analogie mit dem Phosphorigsäureanhydrid nicht schwinden zu lassen, ihre frühere Formel  $As_2O_3$  beibehalten.

**Arsensäure**,  $H_3AsO_4$ , entsprechend der Phosphorsäure. Sie entsteht durch Oxydation des Arsenigsäureanhydrids mit Salpetersäure und bildet beim Abdampfen ihrer Lösung eine weisse, aus kleinen Nadeln bestehende Masse. Beim Ver-

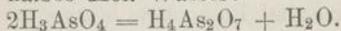
dunsten ihrer Lösung unter  $15^{\circ}$  krystallisirt sie mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser ( $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), welches sie bei  $100^{\circ}$  wieder verliert.

Sie ist eine dreibasische Säure, deren Salze, die Arseniate, mit den Phosphaten die grösste Aehnlichkeit selbst in der Krystallform besitzen, mit diesen isomorph sind.

Die Arsensäure wird durch nascirenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff, durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zu Arsenigsäureanhydrid reducirt:



Auf  $180^{\circ}$  erhitzt verliert sie unter Bildung ihres ersten Anhydrids ein halbes Mol. Wasser:



Diese Pyroarsensäure ist jedoch nicht beständig, sondern geht schon beim Auflösen in Wasser in Arsensäure über. Bei  $200^{\circ}$  tritt eine weitere Wasserabspaltung ein, es entsteht die zweite anhydrische Säure, die Metarsensäure,  $\text{HPO}_3$ , welche ebenfalls schon beim Lösen in Wasser in gewöhnliche Arsensäure sich zurückverwandelt. Wird jedoch die Arsensäure schwach geglüht, so geht sie in das

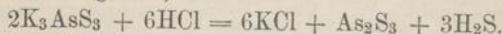
**Arsensäureanhydrid**,  $\text{As}_2\text{O}_5$ , über. Es ist eine farblose, weisse Masse, welche durch Kochen mit Wasser in Arsensäure übergeht, durch starkes Glühen in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff sich spaltet.

4) Verbindungen des Arsens mit Schwefel. Von solchen Verbindungen kommen zwei in der Natur vor, Realgar und Auripigment. Sie lassen sich künstlich darstellen durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit der nöthigen Menge Arsen.

**Arsenbisulfid**,  $\text{As}_2\text{S}_2$ , Realgar, bildet rothe, prismatische Krystalle, ist leicht schmelzbar und ohne Zersetzung destillirbar.

**Arsentrisulfid**,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , Auripigment, wird auch erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Arsenigsäureanhydrid und stellt alsdann ein gelbes, amorphes Pulver dar. Das Auripigment bildet gelbe, glänzende Blättchen oder rhombische Prismen, das künstlich durch  $\text{H}_2\text{S}$  dargestellte schmilzt beim Erhitzen zu einer rothen

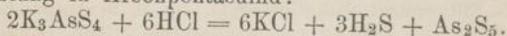
Flüssigkeit und erstarrt zu einer glasartigen Masse. Das Arsentrisulfid verbindet sich mit Schwefelmetallen zu salzartigen Verbindungen, welche den arsenigsauren Salzen gleichen, und von denen die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze löslich sind. Daher löst sich das Arsentrisulfid in einer Lösung von Kaliumsulfid etc. mit Leichtigkeit auf. Beim Abdampfen der Lösung scheiden sich diese Salze meist in wohlausgebildeten Krystallen aus, sie heissen Sulfarsenite. Durch Säuren werden dieselben zersetzt und Arsentrisulfid wieder gefällt, z. B.



Kaliumsulfarsenit.

Das Arsentrisulfid ist auch in Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Ammoniumhydrat und den Carbonaten dieser Metalle, welche den gemeinschaftlichen Namen Alkalimetalle oder Alkalien führen, löslich. Von Salzsäure wird es nicht verändert, von Salpetersäure wird es oxydirt.

**Arsenpentasulfid**,  $As_2S_5$ , nur künstlich zu erhalten. Löst man das Arsentrisulfid unter Zusatz von Schwefel in einer Kaliumsulfidlösung, so bildet sich ein Sulfosalz des Pentasulfids, das Kaliumsulfarseniat,  $K_3AsS_4$ , welches dem Kaliumarseniat,  $K_3AsO_4$ , entspricht. Dieses Kaliumsulfarseniat zersetzt sich durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Arsenpentasulfid:



Es ist ein hellgelbes Pulver, welches sich in jeder Beziehung wie das Trisulfid verhält.

Das Arsentrisulfid und das Arsenpentasulfid können also als die Anhydridsulfide (entsprechend den Anhydriden) zweier in freiem Zustande nicht existirenden Sulfosäuren betrachtet werden, der sulfarsenigen Säure,  $H_3AsS_3$ , und der Sulfarsensäure,  $H_3AsS_4$ .

Das Arsen wird in allen seinen Verbindungen am leichtesten daran erkannt, dass es durch nascirenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff übergeführt wird.

Schüttet man die auf Arsen zu prüfende Substanz in eine Flasche, in welcher aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, leitet man das Gas (Gemenge aus Wasserstoff und Arsenwasserstoff), nachdem man es durch Chlorcalcium getrocknet hat, durch eine an mehreren Stellen durch

Ausziehen verengte Röhre, entzündet es nach einiger Zeit, wenn aus dem Apparate alle atmosphärische Luft verdrängt worden ist, und hält man in die Flamme eine kalte Porcellanschale, so entsteht ein schwarzer Fleck. Erhitzt man die Röhre in der Nähe der Verengungen zum Glühen, so bedeckt sich die innere Wandung derselben mit einem schwarzen, spiegelnden Ueberzug; Arsenfleck und Arsenspiegel. Die geringsten Spuren von Arsen können nach dieser Methode erkannt werden. Leitet man das Gasgemenge in eine Lösung von Silbernitrat, so wird der Arsenwasserstoff zersetzt. Es bildet sich neben metallischem Silber, welches sich als grauschwarzes Pulver abscheidet, arsenigsaurer Silber, das in der zugleich entstehenden freien Salpetersäure und salpetrigen Säure gelöst bleibt. Wird diese Lösung vom Niederschlage filtrirt und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, so entsteht die charakteristische gelbe Fällung von arsenigsaurem Silber.

Die wichtigsten Verbindungen des Arsens werden ausserdem noch auf folgende Weise erkannt:

I. Arsenigsäureverbindungen oder Arsenite. Sie geben mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Fällung von Schwefelarsen, sobald sie mit Salzsäure angesäuert sind. Dieser Niederschlag löst sich leicht in Ammoniumsulfid, in Ammoniakflüssigkeit und in Ammoniumcarbonat, und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt. Mit Silbernitrat erzeugen sie in neutralen Lösungen eine gelbe Fällung von arsenigsaurem Silber.

II. Arsensäureverbindungen oder Arseniate. Sie geben mit Schwefelwasserstoff nicht sogleich, aber nach einiger Zeit eine gelbe Fällung, welche ein Gemenge von Arsentrisulfid mit Schwefel ist und sich wie der oben erwähnte Schwefelarsenniederschlag verhält, nur dass der beigemengte Schwefel sich nicht löst. Mit Silbernitratlösung erzeugen sie in neutralen Lösungen eine rothbraune Fällung von arsensaurem Silber. Endlich entsteht in ihnen auf Zusatz eines Lösungsgemisches von Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak ein weisser Niederschlag (Magnesium-Ammoniumarseniat, vergl. bei Phosphorsäure S. 137).

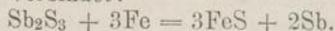
### Antimon Sb.

Atomgewicht 122. Moleculargewicht unbekannt.

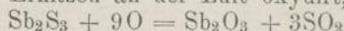
Das Antimon kommt selten gediegen vor, meist in Verbindung mit Schwefel als Grauspiessglanz erz,  $Sb_2S_3$ , ferner, aber seltener, in Verbindung mit Schwefel und mit Metallen (mit Blei, Kupfer, Silber) fast stets von Arsen begleitet.

Es wird dargestellt, indem man das geschmolzene

Grauspiessglanzerz, welches den Namen *Antimonium crudum* führt, mit Eisen in einem Tiegel zusammenschmelzt. Dabei scheidet sich das Antimon am Boden des Tiegels metallisch aus, als *Regulus*, während sein Schwefel sich mit dem Eisen verbindet:



Man stellt es aber auch so dar, dass man das Grauspiessglanzerz durch Erhitzen an der Luft oxydirt, röstet,



und das so gebildete Antimonoxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  durch Glühen mit Kohle reducirt.

Es ist ein silberweisses, metallglänzendes, sprödes und pulverisirbares Metall, vom spec. Gew. 6.7, welches in Rhomboëdern (dem Arsen isomorph) krystallisirt, bei  $430^\circ$  schmilzt und in Hellrothgluth destillirt. Beim Liegen an der Luft verändert es sich nicht, aber beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt zu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Als Pulver in Chlorgas geschüttet verbrennt es zu Chlorid. Dagegen wird es von Salzsäure kaum angegriffen. Von kochender concentrirter Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid in Antimonsulfat umgewandelt. Von Salpetersäure wird es zu Antimonoxyd und Antimonsäure oxydirt, ohne gelöst zu werden, von Königswasser wird es jedoch zu Antimonsäure oxydirt und gelöst. In seinen Verbindungen findet es in der Medicin vielfache Anwendung. Es heisst mit seinem lateinischen Namen *Stibium* und hat daher das Zeichen Sb.

Legirungen des Antimons werden vielfach in den Gewerben verwendet, so besteht das Letternmetall aus einer Legirung von Blei und ( $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ ) Antimon, das Britanniametall aus einer Legirung von Zinn und Antimon.

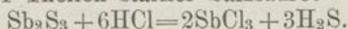
Seine Verbindungen sind denen des Arsens ausserordentlich ähnlich, und wenn sie krystallisiren mit jenen isomorph.

Seine Wasserstoffverbindung, **Antimonwasserstoff**,  $\text{SbH}_3$ , entsteht (wie  $\text{AsH}_3$ ) durch die Einwirkung nasgirenden Wasserstoffs auf seine Sauerstoffverbindungen. Sie ist noch nicht rein dargestellt worden, sondern kann nur mit Wasserstoff gemischt erhalten werden und ist ein farbloses, brennbares, durch Hitze zersetzbares Gas, welches auch einen

Spiegel, den Antimonspiegel giebt. Wird die Flamme durch eine in dieselbe gehaltene Porcellanschale abgekühlt, so verbrennt nur der Wasserstoff, und man erhält schwarze Antimonflecken auf der Schale.

Arsenflecken und Antimonflecken, ebenso Arsenspiegel und Antimonspiegel können leicht von einander unterschieden werden. Antimonflecken und -spiegel sind rein schwarz und matt, nicht glänzend. Durch einen Tropfen von Natriumhypochloritlösung werden die Arsenflecken sofort zum Verschwinden gebracht, nicht aber die Antimonflecken. Durch einen Tropfen Salpetersäure bei gelinder Wärme oxydirt und getrocknet giebt ein Arsenfleck mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung betupft einen gelben oder rothbraunen Fleck (arsenig- oder arsensaures Silber), ein Antimonfleck dagegen wird schwarz.

**Antimontrichlorid**,  $\text{SbCl}_3$ , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Antimon. Man stellt es gewöhnlich dar durch Zersetzen des Antimontrisulfids (*Antimonium crudum*) mit 4 Theilen starker Salzsäure:

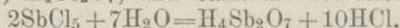


Es stellt eine farblose, krystallinische, durchscheinende, weiche Masse dar (*Butyrum Antimonii*), schmilzt bei  $73^\circ$  und siedet bei  $223^\circ$ . Es verbindet sich mit vielen Metallechloriden zu gut krystallisirenden Verbindungen, z. B.  $3\text{KCl.SbCl}_3$ ,  $3\text{NaCl.SbCl}_3$ . An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfließt. In salzsäurehaltigem Wasser löst es sich auf. Das Wasser muss wenigstens 15 Proc. HCl enthalten. Diese Lösung ist der *Liquor stibii chlorati*. Durch Zusatz von mehr Wasser wird es unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Pulvers, welches die Zusammensetzung  $2(\text{SbOCl}) + \text{Sb}_2\text{O}_3$  besitzt und Algarothpulver heisst, zersetzt. Durch anhaltendes Auswaschen wird das Algarothpulver in Antimonoxyd übergeführt. Es hat daher das Algarothpulver eine mit der Dauer des Auswaschens wechselnde Zusammensetzung.

Das Antimontrichlorid findet in der Medicin als starkes Aetzmittel Anwendung.

**Antimonpentachlorid**,  $\text{SbCl}_5$ , entsteht durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf Antimon oder Antimontrichlorid. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sehr leicht zwei Atome Chlor abgiebt, um sich wieder in das Trichlorid zu verwandeln, daher auf viele Körper wie

freies Chlor wirkt. Durch Wasser wird es sofort in Pyroantimonsäure,  $H_4Sb_2O_7$ , und Salzsäure zersetzt:



**Antimontribromid**,  $SbBr_3$ , ist eine weisse,

**Antimontrijodid**,  $SbJ_3$ , eine rothe krystallinische Masse. Beide werden durch Wasser wie das Chlorid zersetzt.

Das Antimon, welches in gediegenem Zustande vollständig mit metallischen Eigenschaften begabt ist, documentirt seine metallische Natur vornehmlich in seinen Sauerstoffverbindungen. Wie das Arsen bildet es zwei Reihen solcher Verbindungen, in deren ersterer es dreiwertig, in deren anderer fünfwertig auftritt, also die Anhydride  $Sb_2O_3$  und  $Sb_2O_5$  bildet. Die Verbindung  $Sb_2O_3$  entspricht einer in freiem Zustande nicht existirenden Verbindung  $Sb(OH)_3$ , welche jedoch mehr als Basis auftritt, wie als Säure, d. h. das dreiwertige Antimon hat mehr das Bestreben, die äquivalente Menge Wasserstoff (drei Atome) in Säuren zu vertreten, als seinen eigenen Wasserstoff durch andere Metalle vertreten zu lassen. Man nennt daher auch das  $Sb_2O_3$  nicht Antimonigsäureanhydrid (entsprechend der Bezeichnungsweise beim Arsen), sondern Antimonoxyd. Die Säurenatur des Antimons kommt erst voll zur Geltung in den Verbindungen, in welchen es fünfwertig erscheint, so dass  $Sb_2O_5$  auch Antimonsäureanhydrid genannt wird.

**Antimonoxyd**,  $Sb_2O_3$ , kommt in der Natur in zwei Formen krystallisirt (wie  $As_2O_3$ ) vor, in regulären Octaëdern (Senarmontit), und in rhombischen Prismen (Weissspiessglanzerz). Es entsteht durch Verbrennen von Antimon an der Luft bei der Oxydation des Antimons durch Salpetersäure, endlich durch Zersetzung des Antimonchlorids mittelst einer heissen Lösung von Natriumcarbonat.

Es ist auch künstlich in zwei Krystallformen, gerade so wie es in der Natur dimorph vorkommt, zu erhalten, in beiden Formen isomorph dem Arsenigsäureanhydrid, hat das spec. Gew. 5.4, ist in Wasser unlöslich, in concentrirter Salzsäure jedoch unter Bildung von Antimonchlorid löslich. Beim Erhitzen wird es gelb und lässt sich bei Luftabschluss schmelzen und sublimiren. Aus seiner Lösung in Salzsäure wird es durch Natriumcarbonat gefällt als Antimonhydrat

oder antimonige Säure  $\text{SbO(OH)}$ , welches in einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat oder Natriumhydrat löslich ist, diesen beiden Metallen gegenüber also als Säure auftritt. Dagegen verhält es sich starken Säuren gegenüber wie eine Base und vertritt als  $\text{SbO}$ , welches natürlich einwerthig ist, ein H der Säuren. Die Gruppe  $\text{SbO}$  heist Antimonyl. Es giebt demnach zwei Arten von Antimonsalzen, in denen das Antimon als Metall fungirt, eine, in welcher das dreiwertige Sb drei H einer Säure und eine andere, in welcher das einwerthige  $\text{SbO}$  ein H einer Säure ersetzt. Wir wollen nur das schwefelsaure Salz erwähnen:

1) **Antimonsulfat**,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 = \begin{matrix} \text{Sb} & \text{---} & \text{SO}_4 \\ & \diagdown & \\ & \text{SO}_4 & \\ & \diagup & \\ \text{Sb} & \text{---} & \text{SO}_4 \end{matrix}$ , welches beim Erkal-

ten einer Lösung von Antimonoxyd in heisser concentrirter Schwefelsäure sich abscheidet, aber schon durch Wasser zersetzt wird.

2) **Antimonylsulfat**,  $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$ , welches beim Erkalten einer Lösung von Antimonoxyd in heisser, etwas verdünnter Schwefelsäure sich abscheidet und gleichfalls durch Wasser zersetzt wird. Wir sehen demnach, dass sowohl Sb als  $\text{SbO}$  äusserst schwache Basen sind, und ihre Salze geringe Beständigkeit besitzen.

**Antimonsäure**,  $\text{HSbO}_3$ , der Metaphosphorsäure entsprechend und daher besser Metantimonsäure genannt, entsteht durch Erhitzen von Antimon mit concentrirter Salpetersäure, bildet ein weisses, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver mit schwach sauren Eigenschaften.

Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze in Wasser entweder sehr schwer löslich oder vollständig unlöslich sind.

Eine der Pyrophosphorsäure entsprechende Säure des Antimons erhält man durch Zersetzung des Antimonpentachlorids mit Wasser, die Pyroantimonsäure,  $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ , welche ebenfalls ein weisses Pulver bildet.

Beide Säuren geben, wenn sie bis  $280^\circ$  erhitzt werden, das

**Antimonsäureanhydrid**,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , eine schwach gelbe, amorphe Masse, die in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich ist.

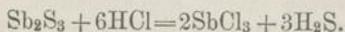
Wird irgend eine Sauerstoffverbindung des Antimons an der Luft stark und anhaltend geglüht, so entsteht eine Verbindung  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , welche als  $\text{SbO} \cdot \text{SbO}_3$ , antimonsaures Antimonyl aufgefasst werden kann. Sie heisst antimon-

saures Antimonoxyd, ist ein weisses, in der Hitze sich gelb färbendes Pulver, welches durch Glühen weder geschmolzen noch verflüchtigt werden kann.

Die Schwefelverbindungen des Antimons, von denen das Antimontrisulfid  $Sb_2S_3$  das vorzüglichste Antimonerz ist, haben schon einen mehr ausgesprochen säureartigen Charakter. Sie bilden leicht und gut charakterisirte Sulfosalze. Die freien Sulfosäuren sind hier ebenso wenig bekannt, wie beim Arsen, nur die Anhydrosulfide existiren in freiem Zustande. Sie entstehen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen der beiden Reihen der Antimonverbindungen und fallen als voluminöse, rothe, amorphe Pulver nieder.

**Antimontrisulfid**,  $Sb_2S_3$ . Als Grauspiessglanz bildet es dunkelgraue, strahlig krystallinische, weiche Massen von 4.7 spec. Gew. In der Hitze schmilzt es und erstarrt, wenn rasch abgekühlt, amorph, wenn langsam, krystallinisch. Das durch Fällung bereitete rothe Antimontrisulfid wird beim Erhitzen dunkelgrau, schmilzt und verhält sich dann ganz wie Grauspiessglanz.

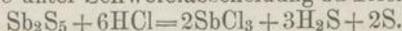
Das Antimontrisulfid ist löslich in alkalischen Sulfiden und bildet dann die Sulfantimonite. Durch concentrirte Salzsäure wird es zersetzt in Antimontrichlorid und Schwefelwasserstoff:



In der Natur kommt ein Antimonoxysulfid,  $Sb_2S_2O$ , vor (Rothspiessglanz), welches man auch künstlich durch Erhitzen einer Lösung von Antimonchlorid (oder Brechweinstein) mit unterschwefligsaurem Natrium auf 80—90° erhält. Es wird im Grossen dargestellt, heisst Antimonzinnerober und findet als rother Farbstoff Verwendung. Zu medicinischen Zwecken bereitet man ein Antimonpräparat, *Kermes minerale* genannt, welches ein Gemenge von Antimontrisulfid und Antimonoxyd ist und durch Kochen von Antimontrisulfid mit Natriumcarbonat oder durch Glühen beider hergestellt wird.

**Antimonpentasulfid**,  $Sb_2S_5$ , Goldschwefel, (*Sulfur auratum*) entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Antimonsäure in Salzsäure, oder durch

Zersetzen des Natriumsulfantimoniats (s. bei Natrium) mit Salzsäure. Im Aeussern ist es dem Trisulfid ähnlich. Beim Erhitzen zerfällt es in Trisulfid und Schwefel, ebenso wird es von Salzsäure unter Schwefelabscheidung zu Trichlorid gelöst:



Antimonverbindungen, z. B. Algarothpulver, Antimontrisulfid, Kermes minerale, Goldschwefel, waren früher sehr geschätzte Arzneimittel und verdanken ihre Wirksamkeit einem geringen Gehalte an Arsen. Jetzt, wo sie für medicinischen Gebrauch vollkommen arsenfrei sein müssen, werden sie immer seltener angewendet. Nur der sog. Brechweinstein (s. org Chem.) ist noch ein für die Medicin sehr wichtiges Antimonpräparat. Im Allgemeinen ist die Wirkung der Antimonverbindungen auf den Organismus brechenerregend.

Das Antimon wird in seinen Verbindungen nach folgenden Methoden nachgewiesen:

1) durch nascirenden Wasserstoff geht es zum kleinen Theil in Antimonwasserstoff über, der wie Arsenwasserstoff erkannt und auf die S. 145 beschriebene Weise von diesem unterschieden wird.

2) Ein kleines Körnchen der auf eine Antimonverbindung zu untersuchenden Substanz mit einem kleinen Stückchen Zink und einem Tropfen Schwefelsäure auf den Deckel eines Platintiegels gebracht, erzeugt einen schwarzen Fleck, der durch Abspülen mit Wasser nicht verschwindet (Antimonmetall).

3) Lösungen von Antimonverbindungen geben mit Schwefelwasserstoff, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert worden sind, eine rothe Fällung von Schwefelantimon, welche in Ammoniumsulfid sich löst und auf Zusatz von Säuren unverändert sich wieder ausscheidet, dagegen unlöslich in Ammoniumcarbonat ist (Unterscheidung von Arsensulfid).

### Vanadin Vd.

Atomgew. 51.3.

Das Vanadin kommt nur in geringer Menge und selten in der Natur in Form von vanadinsauren Salzen vor.

Das Vanadinmetall, welches nur aus den Chloriden durch haltendes Glühen im Wasserstoffstrom erhalten werden kann, ist ein weisslich graues Pulver vom spec. Gew. 5.5, das in Salzsäure unlöslich, in heisser concentrirter Schwefelsäure schwer, in Salpetersäure leicht löslich ist, an der Luft sich nicht verändert, aber beim Erhitzen zu Vanadinsäureanhydrid verbrennt.

Das Vanadin bildet ebenso wie die noch folgenden Elemente dieser Gruppe keine Wasserstoffverbindung. Dagegen liefert es eine ganze Reihe von Chloriden und Oxychloriden.

Vanadintrichlorid,  $\text{VdCl}_3$ , bildet rothe, an der Luft zer-

fiessliche Krystalle, ist nicht-flüchtig und verwandelt sich beim Glühen in Vanadinsäureanhydrid.

Vanadindichlorid,  $Vd_2Cl_4(VdCl_2)$ , bildet apfelgrüne, zerfiessliche Tafeln. Diese beiden Chloride werden dargestellt aus dem

Vanadintetrachlorid,  $Vd_2Cl_8(VdCl_4)$ , welches durch Einwirkung von Chlor auf Vanadin entsteht. Es ist eine braune, bei  $154^\circ$  siedende, beim Aufbewahren allmählig in Chlor und Vanadintrichlorid zerfallende Flüssigkeit.

Vanadinoxychlorid,  $VdOCl_3$ , entsteht, wenn ein Gemenge von Vanadinoxyd und Kohle im Chlorgase erhitzt wird. Es ist eine citronengelbe, bei  $127^\circ$  siedende, durch Wasser in Vanadinsäure und Salzsäure zersetzbare Flüssigkeit. Mit Wasserstoff zugleich durch eine rothglühende Röhre geleitet, wird es in drei andere Oxychloride  $VdOCl$ ,  $Vd_2O_3Cl$  und  $VdOCl_2$  verwandelt.

Vanadinoxyd,  $Vd_2O_3$ , entsteht durch Glühen von Vanadinsäureanhydrid im Wasserstoffstrom, ist ein schwarzes glänzendes Pulver, unlöslich in Säuren, das beim Erhitzen an der Luft zu Vanadinsäureanhydrid verbrennt. Ferner sind dem Dichlorid und Tetrachlorid entsprechende Sauerstoffverbindungen bekannt, das

Vanadinoxydul,  $Vd_2O_2(VdO)$ , ein graues, metallglänzendes Pulver, löslich in Säuren, und in Lösungen begierig Sauerstoff aus der Luft absorbirend. Dabei wird seine Lösung blau.

Vanadindioxyd,  $Vd_2O_4(VdO_2)$ , ist ein indigblaues Pulver, in Säuren mit blauer Farbe löslich. Die blaue Lösung des oxydirten Oxyduls enthält das Dioxyd.

Die beständigste aller Vanadinverbindungen ist das

Vanadinsäureanhydrid,  $Vd_2O_5$ , welches auch aus den in der Natur vorkommenden vanadinhaltigen Mineralien dargestellt, als Ausgangspunkt für die anderen Vanadinverbindungen gilt. Es ist eine röthlich braune, in Wasser fast unlösliche, in Säuren mit rother Farbe und in Alkalien (unter Bildung vanadinsaurer Salze) leicht lösliche Masse. Durch reducirende Mittel (nascirenden Wasserstoff) wird seine Lösung in Säuren erst blau (Dioxyd), dann grün (Dichlorid). Die vanadinsaurer Salze leiten sich von den Säuren,  $H_3VdO_4$  und  $HVdO_3$ , Vanadinsäure und Metavanadinsäure, und von den Polyvanadinsäuren  $H_4Vd_3O_7$ ,  $H_3Vd_4O_{11}$  und  $H_2Vd_5O_{16}$  her.

Von diesen Säuren ist in freiem Zustande nur die Metavanadinsäure (Vanadinbronze)  $HVdO_3$  bekannt, welche gelbe bronzefarbene Krystalle bildet.

Noch seltener als das Vanadin und stets gemeinschaftlich mit einander kommen Niob und Tantal (in den Niobiten oder Columbitten und Tantaliten) vor.

**Niob Nb.**

Atomgewicht 95.

Kommt nur in Form niobsaurer Salze vor. Das Metall ist in reinem Zustande noch nicht bekannt. Von seinen Verbindungen seien erwähnt:

Niobchlorid,  $NbCl_5$ , eine gelbe, krystallinische, bei  $194^\circ$  schmelzende, bei  $240^\circ$  siedende Masse. Durch Kochen mit Wasser zu Niobsäure und Salzsäure zersetzbar.

Nioboxychlorid,  $NbOCl_3$ , eine weisse, seidenglänzende, bei  $400^\circ$  sublimirende, durch Wasser zu Niobsäure und Salzsäure zersetzbare Masse. Beide Chloride entstehen zugleich durch Glühen eines Gemenges von Niobsäureanhydrid und Kohle im Chlorstrom.

Niobsäureanhydrid,  $Nb_2O_5$ , ein weisses, unschmelzbares, in der Hitze sich gelb färbendes Pulver. Durch Glühen im Wasserstoffstrom wird es zu Niobdioxid,  $Nb_2O_4$ , reducirt. Auch Nioboxydul  $Nb_2O_2$  ist bekannt.

**Tantal Ta.**

Atomgewicht 182.

Das Metall ist noch nicht bekannt. Seine Verbindungen entsprechen genau den Niobverbindungen und werden wie diese dargestellt.

Tantalchlorid,  $TaCl_5$ , ist eine hellgelbe, bei  $211^\circ$  schmelzende, bei  $242^\circ$  siedende Masse, durch Wasser zu Salzsäure und Tantalsäure zersetzbar.

Tantalsäureanhydrid,  $Ta_2O_5$ , gleicht vollkommen dem Niobsäureanhydrid, wird jedoch durch Wasserstoff in der Rothgluth nicht reducirt.

**W i s m u t h Bi.**

Atomgewicht 210.

Das Wismuth kommt zwar nicht häufig vor, aber da es meist gediegen sich findet, ist es schon seit langer Zeit bekannt. Selten kommt es mit Sauerstoff als Wismuthoer, mit Schwefel als Wismuthglanz, mit Tellur als Tetradymit, und als Begleiter des Arsens und Antimons (im Speiskobalt) vor.

Es wird, um es von dem anhängenden Gestein, der Gangart, zu befreien, durch Ausschmelzen (Aussaigern) dargestellt, ist ein röthlich weisses, stark glänzendes, hartes und sprödes Metall, pulverisirbar, krystallisirt in würfelförmlichen Rhomboedern, schmilzt bei  $267^\circ$  und ist in hoher Temperatur flüchtig. Sein spec. Gew. ist 9.9. Beim Liegen

an der Luft verändert es sich nicht, beim Erhitzen jedoch verbrennt es zu gelbem Wismuthoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

In Salzsäure ist es unlöslich, in heisser concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid zu Wismuthsulfat, in Salpetersäure löst es sich leicht und schon in der Kälte zu Wismuthnitrat, in Königswasser zu Wismuthchlorid. Mit Chlor vereinigt es sich direct zu Wismuthchlorid.

Das Wismuth erscheint in den meisten seiner Verbindungen als Basis, ist also schon ein eigentliches Metall. Wegen seiner Analogie mit Antimon wird es gewöhnlich neben diesem abgehandelt.

Die Salze des Wismuths werden durch Wasser zersetzt. Auf Zusatz von Wasser zur Lösung eines Wismuthsalzes fällt ein Theil des Salzes mit Wismuthhydrat gemengt, sog. basisches Salz, nieder, während ein anderer Theil des Salzes mit dem Rest der Säure als saures Salz in Lösung bleibt. Man kann daher ein Wismuthsalz nicht in reinem Wasser auflösen, sondern nur unter Zusatz von Säure.

Das Wismuth verbindet sich nicht mehr mit Wasserstoff. Leitet man Chlor über erhitztes Wismuth, so erhält man das

**Wismuthchlorid**,  $\text{BiCl}_3$ . Es ist eine weisse, weiche, leicht schmelzbare und destillirbare Masse (Wismuthbutter), verbindet sich mit den Chloriden des Kaliums, Natriums etc. zu krystallisirenden Verbindungen, ist löslich in Salzsäure, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst. Seine Lösung in Salzsäure wird durch vieles Wasser in Wismuthoxychlorid,  $\text{BiOCl}$ , zersetzt, ein weisses, krystallinisches, in Wasser völlig unlösliches Pulver.

Ausser dem Wismuthchlorid existirt eine Wismuthverbindung mit Chlor, welche weniger Chlor enthält, das

Wismuthsubchlorid, auch Wismuthchlorür genannt,  $\text{BiCl}_2$  oder  $\text{Bi}_2\text{Cl}_4$ , welches durch Erhitzen von Wismuthchlorid mit Wismuth, oder von Quecksilberchlorür mit Wismuth entsteht. Es ist eine schwarze amorphe Masse, welche begierig Feuchtigkeit anzieht und sich zersetzt.

Auch Wismuthbromid,  $\text{BiBr}_3$ , und Wismuthjodid,  $\text{BiJ}_3$ , sind bekannt. Beide sind feste krystallinische Körper.

**Wismuthhydrat**,  $\text{HBiO}_2$ , entsteht, wenn die Lösung eines Wismuthsalzes mit Kaliumhydrat versetzt wird, und stellt eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche, in Säuren lösliche Masse dar. Durch Erhitzen geht es über in

**Wismuthoxyd**,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , welches ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver ist.

Die Wismuthsalze leiten sich sowohl von dem in freiem Zustande nicht existirenden normalen Wismuthhydrat,  $\text{H}_3\text{BiO}_3$ , oder  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , als auch von dessen zweitem Anhydrid,  $\text{HBiO}_2$ , oder  $\text{BiO}(\text{OH})$ , ab. Diese letzteren Salze entstehen meist bei der Zersetzung der ersteren durch Wasser.

Von den Wismuthsalzen sind zu erwähnen **Wismuthnitrat**,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , durch Auflösen von Wismuth in concentrirter Salpetersäure zu erhalten. Krystallisirt mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch vieles Wasser geht es in das basische Salz  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  über, welches bei  $80^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  verliert und sich in  $\text{BiONO}_3$  verwandelt. Durch warmes Wasser wird es zu Gemengen von Wismuthhydrat und basischem Wismuthnitrat zersetzt. Ein solches zersetztes Gemenge von  $\text{BiO}(\text{NO}_3) + \text{BiO}(\text{OH})$  ist das officinelle *Magisterium Bismuthi*, *Bismuthum subnitricum*, welchem die Zusammensetzung  $4\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 + \text{BiOOH}$  zukommt.

**Wismuthsulfat**,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ . Durch Auflösen von Wismuthoxyd in Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung zu erhalten. Es ist wenig beständig. Beim Abdampfen einer Wismuthoxydlösung in verdünnter Schwefelsäure erhält man das Salz  $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$  als weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

**Wismuthsäure**, wahrscheinlich  $\text{HBiO}_3$ , erhält man in unreinem Zustande durch Einleiten von Chlor in eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrat, in welcher Wismuthoxyd suspendirt sich befindet, als rothes, wenig beständiges Pulver.

Es giebt auch eine dem Wismuthchlorür entsprechende Sauerstoffverbindung, das

**Wismuthoxydul**,  $\text{BiO}$  oder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , welches entsteht, wenn eine Lösung von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in eine verdünnte Lösung von Kaliumhydrat gegossen wird. Es ist ein graues Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft verglimmt. Feucht oxydirt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Wismuthhydrat.

**Wismuthsulfid**,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , kommt als Wismuthglanz in der Natur vor und bildet graue nadelförmige Krystalle oder

blättrige Massen. Ebenso erhält man es durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile.

Dagegen erhält man es als schwarzes, amorphes Pulver, wenn man die Lösung eines Wismuthsalzes mit Schwefelwasserstoff versetzt. In diesem Zustande wird es durch concentrirte Salzsäure und Salpetersäure zersetzt. Es bildet mit Alkalisulfiden keine Sulfosalze und ist daher unlöslich in denselben.

Die Verbindungen des Wismuths werden durch folgende Mittel erkannt:

- 1) Vieles Wasser zersetzt sie und bringt eine weisse Fällung hervor.
- 2) Durch Kalium- oder Natrium- oder Ammoniumhydrat wird eine weisse Fällung von Wismuthhydrat erzeugt.
- 3) Schwefelwasserstoff erzeugt eine braunschwarze Fällung von Wismuthsulfid.

Die acht, in dieser Gruppe abgehandelten Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Vanadin, Niob, Tantal, Wismuth, treten sämmtlich, wie wir gesehen haben, sowohl dreiwertig, als auch fünfwertig auf. Ausserdem bilden sie, namentlich im letzten Gliede (Wismuth) schon einen Uebergang zu den eigentlichen Metallen. Denn während der Stickstoff, der Phosphor und das Arsen selbst als dreiwertige Elemente noch Sauerstoffverbindungen mit stark saurem Charakter erzeugen: salpetrige Säure, phosphorige Säure, arsenige Säure, sind die entsprechenden Verbindungen des Antimons und des Wismuths (die drei seltenen Elemente können wir ausser Betracht lassen) schon basischer Natur und setzen sich mit Säuren zu Salzen um. Nur in denjenigen Sauerstoffverbindungen, in welchen die Elemente dieser Gruppe fünfwertig erscheinen, bilden sie sämmtlich Säuren, die Säure des Wismuths jedoch ist sehr unbeständig, und auch hierin documentirt sich die metallische Natur des Wismuths.

Mit der Stickstoff-Phosphorgruppe nicht verwandt, aber als dreiwertiges Element neben dieser zu beschreiben ist das Bor.

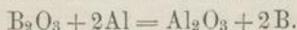
**Bor B.**

Atomgewicht 11.

Das Bor kommt in freiem Zustande nicht vor, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff. Das Natriumsalz der Borsäure wurde seit den ältesten Zeiten aus Indien unter dem Namen Tinkal nach Europa eingeführt, hier gereinigt und als Borax bezeichnet. Das Bor kommt aber auch als freie Borsäure vor, welche mit Wasserdämpfen der Erde entquillt (Fumarolen), ferner als Magnesiumsalz (Boracit), als Calciumsalz (Datolith) und als Calcium- und Natriumsalz (Boronatrocalcit).

Man stellt das Bor dar aus dem Borsäureanhydrid,  $B_2O_3$ , indem man dieses mit Natrium unter einer Decke geschmolzenen Kochsalzes (um den Zutritt der Luft zu verhindern) der Rothgluth aussetzt. Auf diese Weise erhält man ein grünlich braunes amorphes Pulver, welches beim Erwärmen an der Luft sich leicht entzündet und mit starkem Glanz zu Borsäureanhydrid verbrennt. Durch oxydierende Säuren (Salpetersäure, Königswasser, selbst Schwefelsäure) wird es leicht in Borsäure übergeführt.

Man kann aber auch das Bor in krystallisirtem Zustande erhalten, wenn man nämlich Borsäureanhydrid mit überschüssigem Aluminium der stärksten Weissgluth aussetzt:



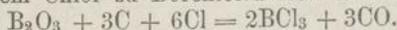
Das zuerst reducirte Bor löst sich alsdann in dem geschmolzenen Aluminium und scheidet sich beim langsamen Erkalten desselben in Krystallen aus. Das krystallisirte Bor, Diamantbor genannt, wird viel schwieriger verändert als das amorphe, man kann es an der Luft glühen, ohne dass es eine Veränderung erleidet, ebenso sind Säuren ohne Einwirkung auf dasselbe. Es bildet stark glänzende Quadratöeder vom spec. Gew. 2.68.

In Chlorgas geglüht verwandeln sich beide zu Borchlorid, ebenso verbinden sich beide in der Rothgluth direct mit Stickstoff.

Mit Wasserstoff ist keine Verbindung des Bors bekannt.

**Borchlorid**,  $BCl_3$ , entsteht durch Glühen von Bor in Chlorgas, ferner, wenn man Chlorgas über ein glühendes

Ge enge von Borsäureanhydrid mit Kohle leitet. Kohle allein ist nicht im Stande, das Borsäureanhydrid zu Bor zu reduciren, auch nicht in stärkster Weissgluth, gleichwohl findet eine solche Reduction statt, wenn zugleich ein anderes Angriffsmittel, das Chlor, zur Wirkung kommt. Es wird alsdann zuerst für einen Augenblick Bor gebildet, welches sofort mit dem Chlor zu Borchlorid sich vereinigt:

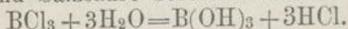


Borsäureanhydrid

Kohlenoxyd.

Wir werden später der Thatsache häufiger begegnen, dass der vereinigte Angriff von Kohle und Chlor eine Wirkung hervorruft, wo jedes für sich durchaus wirkungslos ist. Schon bei der Darstellung der Chloride des Vanadins, des Niobs und des Tantals haben wir das gleiche Verfahren, Chlor auf ein Gemenge der Säureanhydride und Kohle einwirken zu lassen, anwenden sehen, vergl. S. 148 und 149.

Das Borchlorid ist eine farblose bei 18° siedende Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und durch Wasser sofort in Borsäure und Salzsäure zersetzt wird:



Durch Erhitzen von amorphem Bor in Bromdampf erhält man Borbromid  $\text{BBr}_3$ , eine dem Borchlorid analog sich verhaltende Flüssigkeit.

Flusssäure zersetzt das Borsäureanhydrid unter Bildung von Borfluorid,  $\text{BF}_3$ . Es ist aber nicht nöthig, die Flusssäure rein darzustellen, sondern es genügt, ein Gemenge von Borsäureanhydrid mit gepulvertem Flussspath und concentrirter Schwefelsäure zu erwärmen. (Flussspath und concentrirte Schwefelsäure liefern bekanntlich Flusssäure s. S. 71.):



Flussspath

Calciumsulfat.

**Borfluorid**,  $\text{BF}_3$ , ist ein farbloses, an der Luft Nebel bildendes Gas, welches durch starken Druck condensirbar ist. Wasser absorbirt es sehr stark (bis zu seinem 1000fachen Volumen) und zersetzt es zugleich in ein Gemisch von Borsäure und eine neue eigenthümliche Säure, die Borfluorwasserstoffsäure,  $\text{HF} + \text{BF}_3$  oder  $\text{HBF}_4$ , welche nicht in wasserfreiem Zustande, sondern nur in wässriger Lösung und in Salzen bekannt ist.

**Borsäure**,  $\text{B}(\text{OH})_3$  oder  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , kommt in den vulkanischen Dampfströmen (Fumarolen) Italiens in Toscana,

den liparischen Inseln und der Insel Volcano, und in einigen durch die Fumarolen entstandenen heißen Quellen und Sümpfen (Laguni) vor, aber auch in fester Form als Sassolin. Sie wird meist aus den Fumarolen Toscanas gewonnen. Man lässt nämlich die heißen der Erde entquillenden Dämpfe in grosse, gemauerte, mit Wasser gefüllte Bassins treten, bildet also gleichsam künstliche Lagunen. Das Wasser kommt bald ins Sieden und verdampft, während es sich mit der in den Dämpfen enthaltenen Borsäure immer mehr sättigt und bei hinreichender Concentration von den Fumarolen entfernt und erkalten gelassen wird. Es krystallisirt unreine Borsäure heraus, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Die Borsäure bildet glänzende, schuppige Krystalle, die in 25 Theilen Wasser löslich sind. Die Lösung reagirt schwach sauer. Ein mit gelber Curcumatinctur bestrichenes Papier wird, mit Borsäurelösung befeuchtet, nach dem Trocknen orangeroth, welche Farbe durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien in Blau verwandelt wird. Die Borsäure löst sich auch in Alkohol. Wird eine solche Lösung angezündet, oder wird Borsäure nur mit Alkohol übergossen und der Alkohol dann entzündet, so färbt sich die sonst bläuliche Flamme des Alkohols namentlich an den Rändern grün.

Die Borsäure ist eine schwache Säure, deren Salze theilweise schon beim Kochen mit Wasser zersetzt werden. Sie ist feuerbeständig, mit Wasserdämpfen jedoch ein wenig flüchtig.

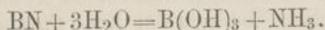
Auf  $100^{\circ}$  erhitzt, verliert sie ein Mol Wasser und verwandelt sich in  $\text{BO}(\text{OH})$ , in Glühhitze bläht sie sich stark auf, schmilzt dann und geht in ihr Anhydrid  $\text{B}_2\text{O}_3$  über, welches eine glasartige durchsichtige Masse bildet und in Wasser unter Bildung von Borsäure löslich ist.

Bor verbindet sich auch mit Schwefel zu Schwefelbor,  $\text{B}_2\text{S}_3$ ; eine amorphe, glasartige Masse, die durch Wasser in Borsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Das Bor gehört zu den wenigen Elementen, die sich direct mit Wasserstoff vereinigen.

Der **Borstickstoff**, BN, kann daher durch Glühen von amorphem Bor in Stickstoffgas oder Ammoniakgas, oder auch durch sehr heftiges Glühen eines Gemenges von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Kohle im Stickstoffstrom erhalten werden, bildet ein

weisses, leichtes, amorphes Pulver und leuchtet, in eine Flamme gehalten, mit intensivem, grünlich weissem Licht. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^{\circ}$  wird es in Borsäure und Ammoniak zersetzt:



Die Borverbindungen (wir berücksichtigen hier nur die Borate) werden daran erkannt, dass sie mit Schwefel und Alkohol übergossen und angezündet, mit grünesäurter Flamme brennen.

Wir gelangen nun zu den vierwerthigen Metalloiden, deren letzte Glieder, ebenso wie die der drei- und fünfwerthigen, nach jeder Richtung hin metallische Eigenschaften besitzen.

### Kohlenstoff C.

Atomgewicht 12.

Der Kohlenstoff kommt in der Natur sehr verbreitet vor. In freiem Zustande findet er sich als Diamant, als Graphit, und als Ueberrest organischen Lebens (Steinkohle, Anthracit etc.), ferner mit Wasserstoff verbunden als Petroleum oder Steinöl und Asphalt, mit Sauerstoff verbunden als Kohlensäureanhydrid in der Luft, in allen Gewässern, mit Sauerstoff und Metallen vereint, als kohlensaure Salze, namentlich als Calciumcarbonat (Kalkstein). Endlich ist er der wesentlichste, nie fehlende Bestandtheil aller organischen Stoffe.

Der Kohlenstoff tritt in drei von einander gänzlich verschiedenen Modificationen auf, welche nur die Eigenschaft gemeinsam haben, dass sie in hoher Temperatur sich mit Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrid verbinden, und dass sie (mit Ausnahme des geschmolzenen Eisens) in allen Lösungsmitteln unlöslich sind, Diamant, Graphit und amorphe Kohle.

1) Diamant. Als Diamant kommt der Kohlenstoff in wenigen Gegenden der Erde (Indien, Brasilien, Cap der guten Hoffnung, Ural) meist lose im Sande, selten in einem eigenthümlichen Mineral eingebettet (im Itacolomit, nur in Brasilien) vor. Er bildet Krystalle vom regulären System, meist vielflächige, mit stark gekrümmten Kanten, ist in ganz reinem Zustande farblos, durchsichtig, von hohem Glanze und starkem Lichtbrechungsvermögen. Sein specifisches Gewicht ist 3.5. Er ist der härteste aller Körper, aber

spröde und pulverisirbar. Er lässt sich nur mit seinem eigenen Pulver schleifen. Im Sauerstoff zur Rothgluth erhitzt verbrennt er mit grossem Glanze zu Kohlensäureanhydrid. Er wird durch Säuren durchaus nicht verändert.

2) Graphit. Als Graphit oder Reissblei kommt der Kohlenstoff in den ältesten Gebirgen (Granit, Gneis, Thonschiefer) in Gängen oder Lagern vor, entweder in eisengrauen, glänzenden, weichen und abfärbenden Plättchen, oder in grösseren, sechsseitigen Tafeln. Er lässt sich mit dem Messer schneiden und hinterlässt auf Papier einen bleigrauen Strich (seine Verwendung zu Bleistiften). Er ist ein guter Electricitäts- und Wärmeleiter, besitzt das spec. Gew. 2.2, lässt sich bei Luftabschluss auf die höchsten Temperaturen erhitzen, ohne Veränderung zu erleiden; an der Luft oder im Sauerstoffgase verbrennt er meist noch schwieriger als der Diamant zu Kohlensäureanhydrid.

Er lässt sich künstlich darstellen durch Auflösen von Kohle in geschmolzenem Eisen. Wird solches mit Kohlenstoff imprägnirtes Eisen mit Salzsäure behandelt, so löst das Eisen sich zu Eisenchlorür, und der Graphit bleibt in Form von kleinen Plättchen zurück.

Durch ein Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium wird er in ein Gemenge von gelben, in Wasser unlöslichen Körpern verwandelt, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten (Oxyde des Graphits, Graphitsäuren).

Diamant und Graphit sind die beiden krystallisirten Modificationen des Kohlenstoffs. Ausserdem tritt der Kohlenstoff noch in amorphem Zustande auf, und zwar dann stets als Ueberrest zersetzter organischer Stoffe, der je nach dem Material, aus welchem er dargestellt worden ist, und je nach der Art und Weise, wie er sich gebildet hat, ein verschiedenes Aussehen besitzt. Dazu kommt noch, dass der in der Natur vorkommende amorphe Kohlenstoff ein mehr oder weniger weit fortgeschrittenes Zersetzungsproduct von Pflanzen ist, also auch die sonstigen Bestandtheile der Pflanzen enthält und daher mehr oder weniger mit anderen Stoffen verunreinigter Kohlenstoff ist. Amorpher Kohlenstoff (Kohle) wird stets erhalten, wenn organische Stoffe bei Luftabschluss oder bei ungenügendem Luftzutritt erhitzt werden, oder bei gewöhnlicher Temperatur sich langsam zersetzen. Dabei bleiben natürlich alle nicht flüchtigen Stoffe, welche man im gewöhnlichen Leben *Asche* nennt, in der Kohle zurück.

So unterscheidet man

1) *Holzkohle*, welche durch Erhitzen von Holz entweder in eisernen Cylindern, die nur einen Ausweg für die flüchtigen Bestandtheile gestatten, oder in Meilern (aus Holzscheiten aufgebaute und mit einer porösen, aus Erde bestehenden Decke versehene grosse Kegel) dargestellt wird. Die Bereitung der Holzkohle in Cylindern gestattet das Aufangen aller flüchtigen Producte (vorzüglich Holztheer, Holzessig und Leuchtgas), dagegen ist die Kohle selbst nicht so gut wie die in Meilern gewonnene. Die Kohle besitzt den ganzen Aschengehalt des Holzes, der ihr durch Auslaugen mit Säuren zum

grössten Theil entzogen werden kann. Sie ist porös, hat die Structur des Holzes, ist leicht pulverisirbar und besitzt die Fähigkeit, Gase und Dämpfe in grosser Menge zu absorbiren und in ihren Poren zu verdichten. Diese Eigenschaft äussert sie namentlich gegen die in Wasser löslichen Gase, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff etc. Durch ihre grössere Dichtigkeit werden die von der Kohle absorbirten Gase reactionsfähiger. Eine Kohle, welche einige Zeit in Schwefelwasserstoffgas gelegen hat, bewirkt, sobald sie in Sauerstoff gebracht wird, eine starke Explosion. Der Schwefelwasserstoff vereinigt sich alsdann schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Explosion mit Sauerstoff. Ferner besitzt die Holzkohle die Eigenschaft, viele Farbstoffe anzuziehen und auf sich niederzuschlagen, so dass eine gefärbte Lösung durch Holzkohle entfärbt werden kann. Endlich hat sie das Vermögen, manche hoch constituirte, riechende, namentlich die durch Fäulniss von Organismen entstehenden, der Gesundheit nachtheiligen Stoffe, auf sich niederzuschlagen und dort vollständig zu zersetzen. Sie wird daher als Desinfectionsmittel angewendet.

Uebelriechendes, durch faulende Stoffe unbrauchbares Wasser kann durch Filtriren durch Holzkohle trinkbar gemacht werden. (s. S. 85.) In Fässern, deren Innenfläche verkohlt ist, hält sich Trinkwasser sehr lange.

In höherem Grade noch als die Holzkohle besitzt die Fähigkeit des Gasverdichtens und Entfärbens

2) die Thierkohle, welche entweder durch Glühen von Blut (Blutkohle) oder Knochen (Knochenkohle) in verschlossenen Gefässen dargestellt wird. Die Aschenbestandtheile dieser Kohle können durch Auslaugen mit verdünnter Salzsäure fast vollständig entfernt werden. Sie ist poröser als die Holzkohle.

Sehr reiner Kohlenstoff ist

3) die Zuckerkohle, durch Glühen von Zucker erhalten, eine glänzende grossblasige Kohle, ferner

4) der Kienruss, welcher durch unvollständiges Verbrennen kohlenstoffreicher Körper als feines Pulver sich absetzt, endlich

5) die Gaskohle, welche bei der Gasfabrikation gewonnen wird und dort die inneren Wände der Gasretorte als dicke Kruste bekleidet. Sie entsteht durch Zersetzung der bei der Fabrikation entstehenden kohlenstoffhaltigen Gase, ist sehr hart, kleinporig und kann mit der Säge bearbeitet werden.

Schliesslich sind noch zu erwähnen

6) die Coaks, die aus den Steinkohlen erhaltene Kohle, welche porös und schwer verbrennlich ist.

Steinkohlen, Braunkohlen, Torf sind kein Kohlenstoff, sie enthalten zu viele andere, von den Pflanzen, deren Zersetzungsproduct sie sind, herrührende flüchtige Stoffe. Die Steinkohle enthält 76—90 Proc., die Braunkohle 60—70 Proc. Kohlenstoff, der Torf noch weniger. Dagegen kann der Anthracit, eine sehr harte und schwer verbrennliche fossile Kohle, als fast reiner Kohlenstoff betrachtet werden, er enthält 96—98 Proc. davon.

Alle amorphe Kohle ist schwarz, wird durch Glühen bei Luftabschluss nicht verändert, beim Glühen an der Luft zu Kohlensäureanhydrid oxydirt. Durch Lösen in geschmolzenem Eisen wird sie in Graphit übergeführt. Durch Salpetersäure und chloresaures Kalium wird sie in braune, in Wasser lösliche Körper verwandelt.

Die leichtere oder schwerere Verbrennbarkeit der Kohle hängt von ihrer Porosität ab, je poröser sie ist, desto leichter verbrennt sie.

Wegen der grossen Neigung der Kohle bei höherer Temperatur Sauerstoff aufzunehmen, ist sie in der Rothgluth ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Obwohl der Kohlenstoff sich direct nur mit wenigen anderen Elementen (Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff, Stickstoff bei Gegenwart von Kalium oder Natrium) verbindet, sind doch seine auf indirectem Wege entstehenden Verbindungen so zahlreich, dass sich schon früh das Bedürfniss herausgestellt hat, dieselben gesondert von den Verbindungen der anderen Elemente in einer Chemie der Kohlenstoffverbindungen abzuhandeln (organische Chemie). Wir werden daher hier nur wenige sauerstoffhaltige nebst einigen wichtigen und in der Chemie vielfach angewendeten anderen Verbindungen des Kohlenstoffs besprechen.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Kohlenstoff vollständig unveränderlich, erst in der Glühhitze geht er Verbindungen ein.

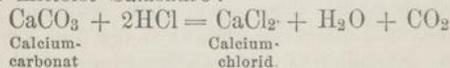
Mit Wasserstoff verbindet er sich zwar direct, wenn man zwischen Kohlepolen, welche in Wasserstoffgas sich befinden, den electricischen Funken durchschlagen lässt. Diese Kohlenwasserstoffverbindung ist jedoch nicht die einfachste Verbindung, die wir bereits in der Einleitung als Grubengas oder Sumpfgas kennen gelernt haben, sondern sie besteht aus zwei Atomen Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff, also  $C_2H_2$ , Acetylen. Wir wollen sie hier nicht beschreiben.

Mit Chlor verbindet sich der Kohlenstoff nicht direct, es sind aber verschiedene Chlorverbindungen desselben bekannt, die alle auf indirectem Wege gewonnen werden.

Mit Sauerstoff und mit Schwefel verbindet sich der Kohlenstoff direct, in dem ersten Falle zu Kohlensäureanhydrid,  $CO_2$ , im anderen zu Schwefelkohlenstoff,  $CS_2$ .

**Kohlensäureanhydrid**,  $CO_2$ , gewöhnlich nur Kohlensäure genannt. (Wir werden diesen letzteren Namen, ob-

wohl er falsch ist, gebrauchen, weil er sich im täglichen Leben zu sehr eingebürgert hat.) Die Kohlensäure findet sich in kleiner Menge in der atmosphärischen Luft. Sie strömt zuweilen aus Vulkanen und in vulkanischen Gegenden aus der Erde hervor (Hundsgrotte bei Neapel, Fuchsgrotte Pyrmonts). In allen Wässern ist sie gelöst enthalten, in grösserer Menge in den Säuerlingen. Sie entsteht durch Glühen von Kohle und kohlenstoffhaltigen Körpern an der Luft, durch Erhitzen mancher Metalloxyde mit Kohle, durch das Athmen der Thiere, bei der Zersetzung vieler organischer Körper durch Hitze oder Fäulniss. Dargestellt wird sie durch Zersetzung ihrer Salze, namentlich des Calciumsalzes mittelst Salzsäure:



Sie ist ein farbloses, geruchloses Gas von scharfem (prickelndem), schwach säuerlichem Geschmack. Durch starken Druck (36 Atmosphären bei 0°) kann sie zu einer farblosen, leicht beweglichen, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit condensirt werden. Wird die flüssige Kohlensäure von ihrem Drucke befreit, also ausgegossen, so bewirkt die schnelle Verdunstung derselben eine so grosse Temperaturerniedrigung, dass ein Theil derselben zu einer weissen, lockeren, schneeartigen Masse erstarrt. Diese feste Kohlensäure siedet bei - 79°, trotzdem verdunstet sie wegen des geringen Wärmeleitungsvermögens, welches sie besitzt, nur langsam, hält sich also einige Zeit. Sie kann in die Hand genommen werden, weil sie stets von einer Atmosphäre gasförmiger Kohlensäure umgeben ist, die Haut der Hand also nicht unmittelbar berührt. Zerstört man jedoch diese Atmosphäre gasförmiger Kohlensäure, indem man sie mit den Fingern zusammendrückt, so empfindet man durch die ausserordentliche Kälte (wenigstens - 79°) einen heftigen Schmerz und bekommt eine weisse, schmerzhaft Blase, als ob man glühendes Eisen angefasst hätte.

Das spec. Gew. der flüssigen Kohlensäure ist bei - 10° = 0.99, bei 0° = 0.94 (H<sub>2</sub>O = 1), sie dehnt sich demnach stärker aus als Gase, obwohl im Allgemeinen die Ausdehnung der Flüssigkeiten bei weitem geringer ist als die der Gase. Jedoch verhalten sich auch andere zu Flüssigkeiten comprimirt Gase bei Temperaturen,

die weit über ihrem Siedepunkte liegen, in Betreff ihres Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure analog.

Ein anderes Factum von hohem Interesse muss bei der Kohlensäure erwähnt werden. Nur bei Temperaturen, die unter  $31^{\circ}$  liegen, lässt sie sich zur Flüssigkeit comprimiren, dagegen nicht bei solchen über  $31^{\circ}$ , selbst wenn durch den angewendeten Druck das Gasvolum kleiner geworden ist, als das Volum der flüssigen Kohlensäure betragen würde. Man nennt daher  $31^{\circ}$  den kritischen Temperaturpunkt oder absoluten Siedepunkt der Kohlensäure. Alle coërciblen Gase zeigen einen ähnlichen kritischen Temperaturpunkt, und die früher als permanente Gase betrachteten Stoffe, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, konnten nur condensirt werden, als man sie bei einer unter  $-100^{\circ}$  liegenden Temperatur einem sehr hohen Druck aussetzte (vergl. S. 41).

Die gasförmige Kohlensäure ist schwerer als Luft, ihr spec. Gew. beträgt 22; sie ist also 1.524 mal so schwer als Luft und kann aus einem Gefäss in ein anderes nach unten gegossen werden. Sie röthet feuchtes blaues Lakmuspapier schwach und vorübergehend, ist nicht brennbar, kann auch die Verbrennung nicht unterhalten, so dass eine brennende Kerze in ihr erlischt. Sie kann ebenso wenig das thierische Leben unterhalten, alle Thiere ersticken in ihr. Schon eine Luft, welche nur wenige Procente Kohlensäure enthält, ist zum Athmen untauglich. Wasser arsobirt bei gewöhnlicher Temperatur sein gleiches Volum Kohlensäure. Da dieses Verhältniss unter jedem Druck dasselbe bleibt, und bei Vergrösserung des Druckes das Volumen der Kohlensäure wie das jedes Gases abnimmt, so absorbirt 1 Vol. Wasser auch 1 Vol.  $\text{CO}_2$  bei 2 und bei 3 und 4 Atmosphären Druck. Ein Vol.  $\text{CO}_2$  bei 2 Atmosphären ist aber gleich 2 Vol. bei einer Atmosphäre, ebenso 1 Vol. bei 3 Atmosphären gleich 3 Vol. bei einer Atmosphäre Druck u. s. w. Wenn wir daher nur die Volumina für den Druck einer Atmosphäre annehmen, so können wir sagen, Wasser absorbirt

bei dem Druck von 1 Atmosph.	— 1 Vol.
- - - - 2 -	- 2 -
- - - - 3 -	- 3 - etc.

Die unter höherem Drucke vom Wasser absorbirte Kohlensäure entweicht, sobald der Druck aufhört, das Wasser entlässt unter Aufbrausen einen Theil seiner Kohlensäure.

Darauf beruht das Moussiren des künstlichen Sodawassers und des Champagners.

Die Kohlensäure wird von einer Lösung von Kaliumhydrat oder Natriumhydrat leicht und vollständig absorbiert, in einer Lösung von Bariumhydrat oder Calciumhydrat (Kalkwasser) erzeugt sie einen weissen Niederschlag und wird vorzüglich daran erkannt.

Beim Verbrennen des Kohlenstoffs in einem abgemessenen Volumen Sauerstoff erhält man ein dem Sauerstoff genau gleiches Volumen Kohlensäure. Denn ein Mol. Kohlensäure  $\text{CO}_2$  ist gleich 2 Vol. und enthält 2 Atome oder 2 Vol. Sauerstoff.

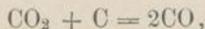
Sie wird in der Hitze von Kalium und Natrium unter Kohleabscheidung reducirt.

Die im Trinkwasser enthaltene Kohlensäure verleiht demselben den erfrischenden Geschmack (kohlenäurefreies Wasser schmeckt fade). Sie bewirkt ferner die Löslichkeit des Calciumcarbonats im Wasser. In den Säuerlingen ist sie neben verschiedenen kohlensauren und anderen Salzen enthalten. So unterscheidet man 1) alkalische Säuerlinge, welche neben freier Kohlensäure Natriumcarbonat enthalten (Ems, Teplitz, Karlsbad), 2) Eisensäuerlinge, welche neben  $\text{CO}_2$  Eisencarbonat enthalten (Pyrmont, Franzensbad), 3) salinische Säuerlinge, welche neben  $\text{CO}_2$  und Carbonaten Sulfate und Chloride (namentlich des Natriums) enthalten.

Die eigentliche Kohlensäure, welche die Formel  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  haben müsste, ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in Form von Salzen. Sie besitzt zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome, ist also eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, primäre oder saure, und secundäre oder neutrale Carbonate. Die meisten ihrer Salze sind in Wasser unlöslich, alle werden sie durch andere Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, zersetzt, indem Kohlensäureanhydrid unter Aufbrausen der Flüssigkeit entweicht.

Ausser der Kohlensäure giebt es noch eine Verbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, in welcher mit einem Atom C nur ein Atom O verbunden ist, das C demnach als nur zweiwerthiges Element fungirt. Sie heisst

**Kohlenoxyd**,  $\text{CO}$ , und entsteht durch Ueberleiten von Kohlensäure über glühende Kohlen:



ferner durch Reduction der Kohlensäure mittelst Zink oder Eisen, durch Glühen vieler Metalloxyde mit Kohle, durch Erwärmen mancher organischen Verbindungen mit Schwefelsäure. Auf die letztere Weise wird das Kohlenoxyd auch gewöhnlich dargestellt. Man erwärmt nämlich Oxalsäure oder Blutlaugensalz (zwei organische Verbindungen) mit concentrirter Schwefelsäure.

Es ist ein farbloses und geruchloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas, welches angezündet mit schwach leuchtender bläulicher Flamme brennt. In der Rothgluth ist es ein starkes Reductionsmittel, ebenso verbindet es sich im Sonnenlicht direct mit Chlor und Brom und ist indifferent gegen Lakmus. Es ist nicht respirabel, vielmehr ein sehr heftiges und wegen seiner Geruchlosigkeit gefährliches Gift. Von einer Auflösung von Kupferchlorür in Ammoniak oder Salzsäure wird es in reichlicher Menge absorbirt, indem es mit dem Kupferchlorür eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, durch Wasser zersetzbare Verbindung bildet.

In unseren Zimmeröfen entsteht Kohlenoxyd, wenn beim Vorhandensein einer noch glühenden Kohlenschicht der Ofen durch eine Klappe geschlossen, also der Austritt der Feuergase aus der Esse verhindert wird. Denn alsdann tritt durch die Ritzen und Spalten des Ofens Luft zu den glühenden Kohlen, es findet eine unvollkommene Verbrennung und die Bildung von Kohlenoxyd statt, welches nicht durch die Esse entweichen kann, sondern durch die undichten Stellen des Ofens in das Zimmer gelangt. Es ist bekannt, wie häufig durch Einathmung von so entstandenem Kohlenoxyd Vergiftungen stattfinden.

**Verbrennung** Unter Verbrennung versteht man gewöhnlich die unter Lichterscheinung erfolgende Vereinigung eines Stoffes (meist des Kohlenstoffs) mit dem Sauerstoff der Luft. Wir nennen aber Verbrennung jede unter Lichterscheinung stattfindende chemische Vereinigung. So verbrennt feingepulvertes Arsen und Antimon in Chlor, das Verbrennungsproduct ist dann Arsenchlorid, Antimonchlorid. Der Wasserstoff brennt, wenn er angezündet wird, im Chlorgas, das Product der Verbrennung ist dann Wasser. Aber ebenso brennt das Chlor und der Sauerstoff im Wasserstoff. Wenn wir durch eine schmale Ausflussöffnung einen Strom von Sauerstoff in einen Cylinder mit Wasserstoff leiten, so können wir den Sauerstoff entzünden, und er brennt dann mit der bekannten bläulichen, kaum leuchtenden Flamme

wie im andern Falle ein Wasserstoffstrom in ihm entzündet werden kann und fortbrennt. Der Wasserstoff hat in höherer Temperatur eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass er sich nicht nur direct mit ihm verbindet, sondern dass auch durch die Energie der Vereinigung eine so grosse Temperaturerhöhung herbeigeführt wird, dass der nachströmende Wasserstoff bis zum Glühen, d. h. zu der zur Vereinigung mit Sauerstoff nöthigen Temperatur, erhitzt wird. Es wird daher die Vereinigung beider so lange fort-dauern, bis beide oder eins von beiden Gasen vollständig aufgezehrt sind. Ebenso ist die Vereinigungsenergie des Kohlenstoffs mit Sauerstoff so gross, dass ein über glühende Kohlen geleiteter Sauerstoff- oder selbst Luftstrom, und die dadurch herbeigeführte chemische Action, die Kohlen fortwährend im Glühen erhält, d. h. in der zur Vereinigung mit Sauerstoff nöthigen Temperatur, bis aller Kohlenstoff aufgebraucht ist. Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs im Sauerstoff oder in der Luft ist Wasser, ebenso wie das Verbrennungsproduct des Sauerstoffs im Wasserstoff Wasser ist. Das Verbrennungsproduct des Kohlenstoffs in Sauerstoff oder Luft ist Kohlensäure.

Wenn ein Körper, welcher in Luft verbrennbar ist, sich mit Sauerstoff oder einem andern Elemente mit so grosser Energie verbindet, dass die einmal eingeleitete Vereinigung Hitze genug entwickelt, um die fernere Vereinigung, und zwar unter Lichtentwicklung, bewirken zu können, so ist er brennbar; wenn ein solcher Körper bei der hohen Temperatur gasförmig ist, so brennt er mit Flamme, wenn er jedoch nicht gasförmig ist, so brennt er nur (wie die Kohlen) unter Glühen, ohne Flamme. Wenn ferner ein Körper bei der Verbrennungstemperatur zwar gasförmig ist, aber ein nicht vergasbares Verbrennungsproduct liefert, wie das Magnesium, welches zu Magnesiumoxyd (Magnesia) verbrennt, oder wenn der Körper, wie es bei den meisten organischen Verbindungen der Fall ist, bei der sehr hohen Verbrennungstemperatur sich zersetzt und feste Zersetzungsproducte liefert, so brennt er gewöhnlich mit leuchtender Flamme.

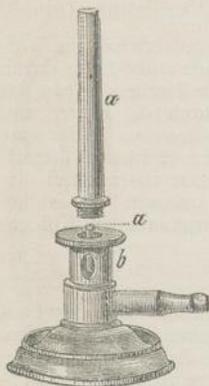


Fig. 22.

Es werden nämlich alsdann die festen Partikelchen in der Flamme zur Weissgluth erhitzt, die Flamme wird weissleuchtend. Nehmen wir als Beispiel unser Leuchtgas. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffverbindungen. Letztere zersetzen sich in der Flamme durch die hohe Temperatur derselben in ihre Bestandtheile, in Kohlenstoff und Wasserstoff. Es verbrennen also in der Flamme des Leuchtgases neben einander Kohlenstoff und

Wasserstoff. Der Wasserstoff als leichtes Gas steigt in die Höhe an den Rand der Flamme, findet dort zur Genüge Luft, d. h. Sauerstoff und verbrennt. Der Kohlenstoff hingegen, welcher in festen kleinen Partikelchen in der Flamme schwebt, kann nicht so schnell an den Rand der Flamme gelangen, denn nur dort ist reichlich Luft vorhanden, er bleibt einige Zeit unverbrannt in der Flamme, wird weissglühend und macht dadurch die Flamme leuchtend. Man kann sich davon in leichtester Weise überzeugen, wenn man die brennenden Stoffe der Flamme an einer Stelle durch plötzliches Abkühlen verbrennungsunfähig macht, wenn man z. B. eine kalte Porcellanschale in die Flamme hineinhält. Man beobachtet dann alsbald, dass sich Kohle als schwarzer Russ an die Porcellanschale absetzt; die Kohle also war es, welche in der Flamme in freiem Zustande sich befand und als solche verbrannte. Es giebt aber ein Mittel, welches gestattet, die Verbrennung der Kohle so schnell zu bewirken, dass sie keine Zeit zum Weissglühendwerden hat, welches also eine sonst leuchtende Flamme nicht leuchtend brennen zu lassen erlaubt. Man braucht nur das Gas mit Luft zu mischen, dann ist genügend Sauerstoff vorhanden, um die Verbrennung aller Theile des Leuchtgases aufs schnellste bewerkstelligen zu können. In den Laboratorien bedient man sich eines solchen Gasbrenners, der vorstehende Form besitzt (Fig. 22). Das Leuchtgas strömt in denselben durch die kleine Oeffnung *a* und steigt, gemischt mit Luft, welche durch die Löcher der Kapsel *b* eindringt, in die Röhre *a'* (welche natürlich festgeschraubt wird), aus deren oberer Oeffnung es ausströmt, und angezündet mit nicht leuchtender, bläulicher, nicht Russ absetzender Flamme brennt. Sobald man die Löcher der Kapsel *b* schliesst, kann keine Luft eindringen, das Gas brennt natürlich alsdann mit weissleuchtender Flamme. Betrachten wir die leuchtende Flamme (Fig. 23) eines solchen Brenners (bei geschlossenen Löchern), so bemerken wir drei verschiedene Zonen in derselben, einen inneren dunklen Kegel (*a*), einen weissen breiten Mantel (*b*), welcher das Leuchten bewirkt, und um diesen einen schmalen blauen äusseren Mantel (*c*).

Der innere dunkle Kegel *a* besteht aus Leuchtgas, welches allmählig sich erwärmt und durch den Luftzutritt sich entzündet. In diesem inneren Kegel kann man das Gas mit Leichtigkeit nachweisen, wenn man eine offene Glasröhre schräg hineinhält. Ein Theil des Gases strömt durch die Glasröhre und kann am anderen Ende derselben entzündet werden. Ein gewöhnliches Streichholz, welches schnell in den inneren Kegel gesteckt wird, brennt nicht, obwohl der Schwefel schmilzt. Es fehlt dem Phosphor der Sauerstoff zum Verbrennen.



Fig. 23.

In dem weissen Mantel *b* findet darauf die eigentliche Verbrennung statt. Das Weiss rührt, wie oben auseinandergesetzt wurde, von ausgeschiedenen weissglühenden Kohlepartikelchen her. Die Verbrennungsproducte in diesem Theil der Flamme sind Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd (welches durch den Mangel an Sauerstoff entsteht). Hält man eine Glasröhre in den weissen Mantel, so beschlägt sie sich mit Thau, vom niedergeschlagenen Wasserdampf herrührend; leitet man die Verbrennungsproducte durch Kalkwasser, so entsteht ein weisser Niederschlag (Calciumcarbonat) durch die Kohlensäure der Flamme. Schwieriger gelingt die Nachweisung des Kohlenoxyds durch gewöhnliche Mittel. Aber es macht sich selbst kenntlich dadurch, dass es an den Rand des Mantels strömt, dort überschüssigen Sauerstoff vorfindet und mit der ihm eigenthümlichen bläulichen Flamme zu Kohlensäure verbrennt. Das ist der äusserste blaue Mantel.

Auch der Lebensprocess der Thiere ist nichts weiter als eine Verbrennung, die jedoch bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, daher ohne Lichterscheinung, stattfindet. Durch das Athmen nehmen die Thiere Sauerstoff aus der Luft auf, der vom Blut absorbirt durch die Arterien zu allen Theilen des thierischen Körpers hingeführt, dort die complicirt zusammengesetzten Stoffe oxydirt, und zwar den Kohlenstoff zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser (Stickstoff zu verschiedenen sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Harnstoff, Harnsäure etc., Schwefel zu Schwefelsäure, Phosphor zu Phosphorsäure). Diese Verbrennungsproducte verlassen den Organismus auf verschiedenen Wegen, und zwar wird die Kohlensäure durch das Blut der Venen wieder in die Lungen befördert und von dort ausgeathmet.

Der Lebensprocess der Pflanzen ist im Wesentlichen ein entgegengesetzter. Sie nehmen aus der Luft und aus dem Boden Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. auf, zersetzen unter dem Einfluss des Sonnenlichts durch die in den grünen Blättern enthaltenen Chlorophyllkörner diese Stoffe, indem sie aus dem Kohlenstoff, dem Wasserstoff, dem Stickstoff und einem geringen Theile des Sauerstoffs die unendliche Mannigfaltigkeit der in ihrem Körper enthaltenen Verbindungen erzeugen, während sie den grössten Theil des Sauerstoffs ausathmen. Der thierische Lebensprocess ist daher ein Oxydationsprocess, der pflanzliche dagegen ein Reductionsprocess. Ausserdem werden durch den thierischen Lebensprocess hochconstituirte Stoffe in einfachere verwandelt, durch den pflanzlichen einfach constituirte Stoffe in complicirt zusammengesetzte übergeführt. Die Pflanzen bauen die hochconstituirten Stoffe durch den Lebensprocess auf, die Thiere zerlegen sie. Weil nun das Leben der Thiere und Pflanzen sich ergänzt und so gegenseitig bedingt (ohne Pflanzen würde allmählig durch das Leben der Thiere aller Sauerstoff der Luft aufgezehrt werden und somit die Thierwelt untergehen, wie ohne Thierwelt die Pflanzen bald alle Kohlensäure verbraucht

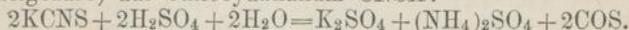
haben würden und vergehen müssten), bezeichnet man den Gesamtlebensprocess aller organischen Wesen als den Kreislauf des Lebens.

Der Kohlenstoff verbindet sich direct mit Schwefel zu

**Schwefelkohlenstoff**,  $CS_2$ , welcher in seiner Zusammensetzung der Kohlensäure entspricht. Man stellt ihn dar, indem man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet und das Vereinigungsproduct beider durch starke Abkühlung condensirt. Er stellt eine farblose, stark lichtbrechende, etwas unangenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.27 dar, siedet bei  $47^{\circ}$ , ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und Schwefligsäureanhydrid. Sein Dampf mit Sauerstoff gemengt und entzündet, explodirt heftig. Er löst Schwefel, Phosphor, Jod, Oele, Harze und ähnliche in Wasser unlösliche Stoffe sehr leicht, ist seinerseits in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Er ist das Anhydrid der Säure  $H_2CS_3$ , der Sulfokohlensäure, welche ein sehr unbeständiges rothbraunes Oel ist, und bildet Salze, welche den Carbonaten analog zusammengesetzt sind. Ausführlicheres darüber wird in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen mitgetheilt.

Es ist keine dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung des Kohlenstoffs bekannt, dagegen eine, welche zwischen Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff in der Mitte steht, das

**Kohlenoxysulfid**,  $COS$ . Es bildet sich, wenn Kohlenoxyd und Schwefel durch eine glühende Röhre geleitet wird, ferner durch Einwirkung concentrirter Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) auf Sulfoeyankalium CNSK:



Sulfoeyankalium.

Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes, leicht entzündliches Gas, welches sich mit Wasser allmähig, mit Basen sofort in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zerlegt:



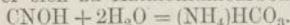
1 Vol. Wasser löst 1 Vol. des Gases. Es wirkt wie Schwefelwasserstoff schon in kleiner Quantität giftig.

Wir wollen noch einige Verbindungen des Kohlenstoffs hier erwähnen, weil sie für die analytische Chemie von Wichtigkeit sind

**Blausäure** oder Cyanwasserstoffsäure, CNH. Sie wird aus dem sog. gelben Blutlaugensalz (Eisenkaliumcyanür,  $K_4Fe(CN)_6$ ) dargestellt, ist eine farblose, eigenthümlich riechende, mit Wasser mischbare, höchst giftige Flüssigkeit, die bei  $27^\circ$  siedet und sich beim Aufbewahren zersetzt. Sie ist eine Säure, ihr Wasserstoff kann leicht durch Metalle vertreten werden.

Von ihr leitet sich her die durch Vertretung des H durch Hydroxyl entstandene

**Cyansäure**, CN(OH), eine farblose, heftig riechende Flüssigkeit, die mit Wasser sich zu Ammoniumcarbonat umsetzt:



Sie bildet Salze.

Von der Blausäure leitet sich ferner her die durch Vertretung des H durch SH entstandene

**Sulfocyansäure**, CNSH, eine farblose, sich leicht zersetzende Flüssigkeit.

In der organischen Chemie sind diese Verbindungen und ihre Umsetzungen näher besprochen.

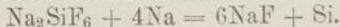
Die Erkennung des Kohlenstoffs in seinen Verbindungen wird in der organischen Chemie auseinandergesetzt.

### Silicium (Kiesel) Si.

Atomgewicht 28.

Das Silicium kommt in freiem Zustande nicht vor, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäureanhydrid und mit Sauerstoff und Metallen als kieselsaure Salze. Es ist in diesen Verbindungen nächst dem Sauerstoff in grösster Menge auf der Erde vorhanden, bildet den Hauptbestandtheil fast aller Gebirge und unserer Ackererde. Gelöst kommt es als Kieselsäure in sehr geringer Menge in vielen Quell- und Brunnenwässern vor, reichlicher in den heissen Springquellen Islands, den Geysern. Auch im Pflanzen- und Thierorganismus ist es in geringer Menge enthalten.

Das Silicium wird dargestellt, indem man Kieselfluornatrium,  $Na_2SiF_6$ , mit Natrium glüht und dann mit Wasser das gebildete Fluornatrium auflöst:



Kieselfluornatrium.

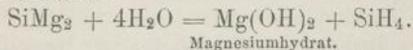
So dargestellt bildet es ein braunes, glanzloses, amorphes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft sich leicht entzündet und (zwar unvollständig) zu Kieselsäureanhydrid verbrennt. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich.

Wenn man ein Gemenge von Kieselfluornatrium mit Natrium und Zink glüht, so wird das gebildete Silicium im zugesetzten Zink gelöst und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen aus. Man hat daher nur nöthig, das Zink, in welchem die Siliciumkrystalle eingebettet liegen, durch Salzsäure oder besser Salpetersäure zu entfernen, um die Krystalle rein zu erhalten. Es bildet alsdann schwarze glänzende Octäeder oder Blättchen, welche spröde sind und eine grosse Härte besitzen. Ihr spec. Gew. ist 2.49. Das krystallisirte Silicium lässt sich an der Luft und sogar in reinem Sauerstoffgase glühen, ohne Veränderung zu erleiden.

Sowohl das amorphe als das krystallisirte Silicium sind in sehr hoher Temperatur schmelzbar, werden von Säuren nicht angegriffen, aber von Kaliumhydrat- oder Natriumhydratlösung unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von kieselsaurem Salze aufgelöst. In Chlorgas erhitzt, verbrennen beide Modificationen zu Siliciumchlorid.

Das Silicium verbindet sich nicht direct mit Wasserstoff, es ist aber eine Wasserstoffverbindung desselben bekannt, der

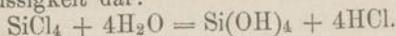
**Siliciumwasserstoff**,  $\text{SiH}_4$ . Er wird (mit Wasserstoff gemengt) durch Zersetzung des Siliciummagnesiums,  $\text{SiMg}_2$ , mit Wasser erhalten:



Rein erhält man es durch Zersetzung eines organischen Körpers  $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$  mittelst Natriums. Es ist ein farbloses Gas, welches, wenn es nicht ganz rein ist (wie das aus  $\text{SiMg}_2$ ), an der Luft unter Explosion von selbst sich entzündet und zu Kieselsäureanhydrid und Wasser verbrennt. Auch in Chlorgas explodirt es. In der Glühhitze zersetzt es sich in seine Bestandtheile, in amorphes Silicium und Wasserstoff.

**Siliciumchlorid**,  $\text{SiCl}_4$ , entsteht, wie oben erwähnt, durch Erhitzen von Silicium in Chlorgas. Man erhält es aber auch durch sehr starkes Glühen eines innigen Gemenges von Kieselsäureanhydrid und Kohle im Chlorstrom, also wie das Borchlorid. Es stellt eine farblose, an der Luft rauchende,

und durch Wasser zu Kieselsäure und Salzsäure sich zersetzende Flüssigkeit dar:



Es siedet bei 57°.

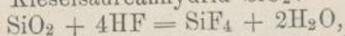
Wie das Siliciumchlorid wird auch das

**Siliciumbromid**,  $\text{SiBr}_4$ , dargestellt, welches eine bei 153° siedende, durch Wasser zersetzbare, farblose Flüssigkeit ist. Aehnlich ist die Darstellung des

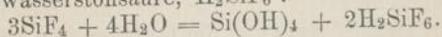
**Siliciumjodids**,  $\text{SiJ}_4$ , welches ein farbloser, fester, in Octaedern krystallisirender, bei 120° schmelzender, durch Wasser zersetzbarer Körper ist.

Ausserdem sind noch bekannt Siliciumchloroform,  $\text{SiHCl}_3$ , durch Erhitzen von Silicium in Salzsäuregas dargestellt, Siliciumbromoform,  $\text{SiHBr}_3$ , und Siliciumjodoform,  $\text{SiHJ}_3$ , welche auf ähnliche Weise erhalten werden. Alle drei sind durch Wasser zersetzbare Flüssigkeiten.

**Siliciumfluorid**,  $\text{SiF}_4$ , entsteht durch Einwirkung von Flusssäure auf Kieselsäureanhydrid  $\text{SiO}_2$ :



oder durch Erwärmen eines Gemenges von Flussspath und Kieselsäureanhydrid mit concentrirter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft rauchendes Gas, welches mit Wasser sich zersetzt in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ :



Die **Kieselfluorwasserstoffsäure**,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , oder  $2\text{HF} + \text{SiF}_4$  ist eine nur in wässriger Lösung bekannte zweibasische Säure, welche mit Metallen Salze bildet. Ihr Kaliumsalz und ihr Bariumsalz sind wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

**Kieselsäure**,  $\text{Si(OH)}_4$ . Diese normale Kieselsäure ist noch nicht rein erhalten worden, weil sie beim Trocknen schon Neigung zu theilweiser Anhydridbildung zeigt, also Wasser verliert. Sie wird erhalten, wenn eine Lösung von kieselurem Natrium mit Salzsäure versetzt wird und stellt alsdann eine voluminöse gallertartige Masse dar, welche nach dem Trocknen ein staubfeines Pulver bildet von nicht constanter Zusammensetzung. (Dieses Pulver ist nämlich ein Gemenge von Kieselsäure und Kieselsäureanhydrid.) In

feuchtem Zustande ist sie in Salzsäure löslich. Wenn man daher eine Lösung von kieselsaurem Natrium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) in überschüssige Salzsäure giesst, so erhält man keine Fällung. Aus einer solchen salzsauren Lösung der Kieselsäure kann man aber eine wässrige Lösung auf folgende Weise herstellen. Man giesst die salzsaure Lösung, welche auch das durch die Reaction entstandene Kochsalz  $\text{NaCl}$  gelöst enthält, in ein weites, flaches Gefäss, welches oben offen und unten mit Pergamentpapier verschlossen ist. Dieses Gefäss, welches Dialysator heisst, setzt man in ein weiteres mit reinem Wasser gefülltes Gefäss. Der Pergamentpapierboden des Dialysators ist jedoch für Wasser und sehr viele in Wasser gelöste Stoffe durchgänglich, er lässt die Salzsäure und die Kochsalzlösung durchsickern, während die Kieselsäurelösung zurückgehalten wird. Da nun im Dialysator und in dem ihn umgebenden Gefässe zwei verschiedene Flüssigkeiten sich befinden, die nur durch das Pergamentpapier getrennt sind, so wird allmähig die Salzsäure und die Kochsalzlösung in das äussere Gefäss dringen, während an ihre Stelle Wasser in den Dialysator eindringt. Diese Bewegung der Flüssigkeiten wird so lange fort dauern, bis im äusseren und im inneren Gefässe eine gleich concentrirte Salzsäure- und Kochsalzlösung sich befindet. Wenn man alsdann das äussere Gefäss entleert und wieder mit reinem Wasser füllt, so beginnt die Bewegung der Flüssigkeiten wieder u. s. f.

Hat man die Erneuerung des Wassers im äusseren Gefässe acht bis zehnmal wiederholt, so sind im Dialysator nur so wenig Salzsäure und Kochsalz noch enthalten, dass sie vernachlässigt werden können. Dagegen ist keine Spur Kieselsäure aus dem Dialysator getreten, es ist also eine wässrige Lösung der Kieselsäure auf diese Weise erhalten worden. Durch Verdunstenlassen kann man diese Lösung noch concentriren, aber dann gesteht sie nach kurzer Zeit zu einer dicken Gallerte. Durch Dialyse kann man auch manche andere in Wasser sonst unlösliche Stoffe in wässriger Lösung erhalten, wie Eisenoxydhydrat etc.

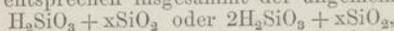
Schon bei der Phosphorsäure haben wir Gelegenheit gehabt, die grosse Zahl von Säuren kennen zu lernen, welche durch theilweise Anhydridbildung, oder wie man auch sagt, durch theilweisen Wasseraustritt entstehen. Bei weitem

mannigfaltiger gestaltet sich dies Verhältniss bei der Kieselsäure. Hier tritt eine fast unübersehbare Reihe von Verbindungen auf, welche alle sich von solchen anhydrischen Kieselsäuren ableiten, ausser der am häufigsten in Salzen (Silicaten) erscheinenden  $H_2SiO_3$  vorzüglich noch  $H_2Si_3O_5$ ,  $H_4Si_3O_8$ ,  $H_2Si_3O_7$ ,  $H_2Si_4O_9$  etc. etc. Als freie Säuren sind sie nicht bekannt, aber die in der Natur vorkommenden Silicate leiten sich meistens von diesen sog. Polykieselsäuren ab<sup>1)</sup>.

Beim Glühen gehen alle Kieselsäuren in das Anhydrid über.

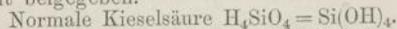
**Kieselsäureanhydrid**,  $SiO_2$ , kommt in der Natur sehr verbreitet vor: 1) als Bergkrystall in grossen durchsichtigen, hexagonalen Krystallen, welche, wenn sie gefärbt sind,

<sup>1)</sup> Das Vermögen, sich theilweise zu anhydrisiren und dadurch eine grössere Anzahl von Molecülen zu einem einzigen zusammenzuketten, besitzt die Kieselsäure in ganz ausgezeichnetem Grade. Diese Säuren entsprechen insgesamt der allgemeinen Formel



wo x jede ganze Zahl bedeuten kann. Nach der Anzahl der im Molecül enthaltenen Siliciumatome nennt man solche Salze Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasilicate etc.

Es sei hier die Construction einiger solcher Polykieselsäuren zur Uebersicht beigegeben.

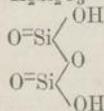


Davon derivirt in erster Linie die in den gewöhnlichen kieselsauren

Salzen auftretende Säure  $H_2SiO_3 = H_4SiO_4 - H_2O$  oder  $O^=Si \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ .

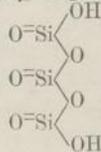
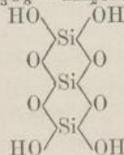
Ferner

I. Dikieselsäure  $H_2Si_2O_5 = H_2SiO_3 + SiO_2$ :



II. Trikieselsäuren:

1)  $H_4Si_3O_8 = 2H_2SiO_3 + SiO_2$ : 2)  $H_2Si_3O_7 = H_2SiO_3 + 2SiO_2$ :



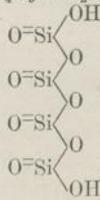
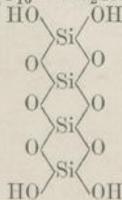
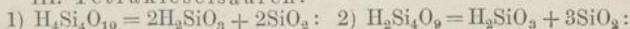
noch andere Benennungen tragen, wie Rauchtopas (braun), Morion (fast schwarz), Citrin (gelb), Amethyst (violett); 2) als Quarz in nicht ausgebildeten Krystallen, daher nicht durchsichtig, in derben körnigen Massen; 3) als Feuerstein in dichten, bald farblosen, bald gefärbten kleineren Massen, die ein fast amorphes Aussehen besitzen; 4) als Chalcedon, Carneol, Chrysopras, welche Gemenge von krystallinischem und amorphem Kieselsäureanhydrid sind; 5) als Achat in abwechselnden krystallinischen und amorphen Schichten; endlich als Opal amorph.

Die in Wasser gelöste Kieselsäure setzt sich zuweilen an den Ausflussöffnungen kieselsäurereicher Quellen ab und bildet den Kieselsinter. In gleicher Weise finden sich mächtige Lager von Infusorienpanzern, die zum bei weitem grössten Theil aus Kieselsäureanhydrid bestehen, Infusorienerde, Kieselguhr genannt. Schliesslich sind die sog. Versteinerungen, welche zum grossen Theil aus reinem Kieselsäureanhydrid bestehen und in getreuester Nachahmung längst untergegangene Formen thierischer und pflanzlicher Gebilde darstellen, am einfachsten so entstanden zu denken, dass bei Organismen, welche unter kieselsäurereichem Wasser nach und nach verwesten, die durch das Verschwinden des organischen Stoffes entstehenden Lücken ebenso allmählig von sich ausscheidender Kieselsäure eingenommen wurden.

Dargestellt wird es durch Glühen der Kieselsäure und stellt dann ein weisses, amorphes Pulver dar.

Das Kieselsäureanhydrid hat in krystallisirtem Zustande das spec. Gew. 2.6, in amorphem dagegen 2.2. (Von fast diesem spec. Gew. (2.3) kommt es auch krystallisirt vor, hat aber dann eine vom Bergkrystall abweichende Form und ist Tridymit genannt worden.) Es ist unlöslich in

### III. Tetrakieselsäuren:



etc. etc.

Wasser und Säuren, durch Kochen mit Kalium- oder Natriumhydratlösung wird das künstlich dargestellte Anhydrid langsam gelöst, das in der Natur vorkommende kaum angegriffen. Dagegen löst Flusssäure leicht jede Art von Kieselsäureanhydrid unter Bildung von Siliciumfluorid und Kieselfluorwasserstoffsäure. Im Knallgasgebläse ist es zu einem durchsichtigen Glase schmelzbar.

Weit mehr verbreitet auf der Erdoberfläche und fast die gesamte uns bekannte feste Erdrinde bildend sind die Salze der Kieselsäure, die Silicate, unter denen wieder an Wichtigkeit die Doppelsalze von kieselurem Kalium oder Natrium mit kieselurem Aluminium hervorrangen, welche den Feldspath und den Glimmer bilden. Ein Gemenge von Quarz, Feldspath und Glimmer ist der Granit.

**Schwefelsilicium**,  $\text{SiS}_2$ , entsprechend dem Schwefelkohlenstoff, wird erhalten durch Erhitzen von amorphem Silicium in Schwefeldampf oder durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff über ein glühendes Gemenge von Kieselsäureanhydrid und Kohle. Es stellt seidenglänzende Nadeln dar, ist sublimirbar, wird aber durch Wasser rasch in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

In ihren Verbindungen erkennt man die Kieselsäure, die wir hier nur berücksichtigen können, daran, dass die Silicate, wenn sie in Wasser löslich sind, mit Salzsäure versetzt eine gelatinöse Fällung (Kieselsäure) geben, die nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne sich nicht in Salzsäure löst. In Wasser unlösliche und durch Salzsäure nicht zersetzbare Silicate werden durch Schmelzen mit Natriumcarbonat zersetzt, und die Kieselsäure an ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure erkannt.

## Zinn Sn.

Atomgewicht 118.

Das Zinn kommt nur an wenigen Orten vor, nie gediegen, sondern nur in seiner Sauerstoffverbindung  $\text{SnO}_2$ , als Zinnstein, in Sachsen, England (Cornwall), Indien (Malacca), ferner, aber selten, mit Sauerstoff und Schwefel verbunden als Zinnkies.

Es wird im Grossen durch Verhüttung des Zinnsteins dargestellt. Man erhitzt denselben, nachdem man ihn zerkleinert und durch Schlämmen von der Gangart befreit, an der Luft, man röstet ihn, um die beigemengten Kiese

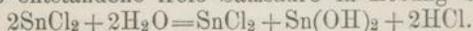
(Schwefelverbindungen des Eisens und Kupfers) in Oxyde überzuführen und reducirt ihn dann durch Schmelzen mit Kohle. Das so dargestellte Zinn enthält einige Metalle beigemengt, von welchen es durch Schmelzen bei möglichst niedriger Temperatur (Aussaigern) zum grossen Theil getrennt wird. Das Banca- und Malaccazinn ist das reinste des Handels.

Es ist ein weiches, weisses, hämmerbares Metall, krystallinisch. Taucht man Zinn einen Augenblick in Salzsäure, so tritt die krystallinische Structur desselben in blätterartig verästelten weissen Streifen hervor. Man nennt eine solche Behandlung des Zinns anätzen, und das erhaltene Zinn geflammtes oder gemortetes Zinn, *moirée métallique*. Biegt man eine Stange Zinn, so reiben sich die kleinen Krystalle an einander und verursachen ein eigenthümlich knirschendes Geräusch, das Zinngeschrei. Beim Liegen an der Luft oder im Wasser oxydirt es sich nicht. Es ist sehr dehnbar und lässt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen (Stanniol). Sein spec. Gew. ist 7.29, sein Schmelzpunkt 228°. Bei etwa 200° wird es spröde und kann gepulvert werden. In geschmolzenem Zustande oxydirt es sich an der Oberfläche schnell, die entstandene Oxydationsschicht hindert aber als schützende Decke den Zutritt der Luft und die weitere Oxydation. In der Weissgluth destillirt es, und bei Luftzutritt verbrennt es alsdann mit intensivem weissen Licht. Von heisser Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür, von heisser Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid zu Zinnsulfat gelöst, von Salpetersäure wird es nicht gelöst, aber zu Zinnsäure oxydirt.

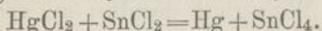
Das Zinn verbindet sich in keiner Weise mehr mit Wasserstoff. In seinen Halogen-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen tritt es sowohl als zweiwerthiges wie als vierwerthiges Element auf, kann aber leicht aus dem einen Zustand in den anderen übergehen. In denjenigen Verbindungen, in welchen es zweiwerthig ist, tritt es mit stark basischen Eigenschaften auf, während es in den Verbindungen, in welchen es vierwerthig ist, sowohl wie eine schwache Basis, als wie eine schwache Säure fungirt, also sowohl den vertretbaren Wasserstoff starker Säuren ersetzt, als auch seinen eigenen vertretbaren Wasserstoff durch Metalle vertreten lässt.

Man bezeichnet alle Verbindungen, in denen das Zinn zweiwerthig auftritt, als Zinnoxidulverbindungen (Stanno-Verbindungen), die anderen als Zinnoxid- oder Zinnsäureverbindungen (Stanni-Verbindungen).

**Zinnchlorür**, (Stannochlorid)  $\text{SnCl}_2$ , *Stannum chloratum*, entsteht beim Auflösen von Zinn in Salzsäure. Es krystallisiert aus seiner Lösung mit 2 Mol. Krystallwasser ( $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) in farblosen Prismen, welche bei  $100^\circ$  ihr Krystallwasser verlieren, bei  $250^\circ$  schmelzen und in der Rothgluth ohne Zersetzung destilliren. In Wasser und Alkohol leicht löslich wird es durch viel Wasser zersetzt, indem ein Theil sich als basisches Salz ausscheidet, während ein anderer Theil durch die entstandene freie Salzsäure in Lösung bleibt:



Das ausgeschiedene basische Salz wird jedoch durch Salzsäurezusatz wieder zu einer klaren Flüssigkeit gelöst. Es hat ein sehr energisches Bestreben in eine Stanniverbindung überzugehen, zieht den Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich in Zinnoxidchlorid,  $\text{SnOCl}_2$ , weshalb es in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss; ebenso wirkt es sehr kräftig reducirend. So macht es aus Quecksilberverbindungen das Quecksilber frei, z. B.



Mit den Chloriden der Alkalimetalle vereinigt es sich zu schön krystallisirenden Doppelsalzen. Es wird wegen seiner Verwendung in den Gewerben (in der Färberei als Reduktionsmittel) im Grossen dargestellt und heisst im Handel Zinnsalz. Mit Chlor vereinigt es sich direct zu Zinnchlorid.

**Zinnchlorid** (Stannichlorid),  $\text{SnCl}_4$ , (*Spiritus fumans Libavii*) bildet sich beim Ueberleiten von Chlor über erwärmtes Zinn oder Zinnchlorür, ist eine wasserhelle, an der Luft räuchende, bei  $150^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und damit Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $+5\text{H}_2\text{O}$  bildet. Vermischt man das Zinnchlorid mit einem Drittheil seines Gewichts Wasser, so erstarrt es zu einer weichen krystallinischen Masse, (Zinnbutter, *Butyrum stanni*). In vielem Wasser löst es

sich, wird aber durch Kochen der Lösung zu Zinnsäure zersetzt und gefällt:  $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SnO}_3 + 4\text{HCl}$ .

Es vereinigt sich auch mit den Chloriden der Alkalien zu Doppelsalzen, von denen wir hier nur das in der Kattundruckerei angewandte Zinnchlorid-Ammoniumchlorid, Pinksalz genannt,  $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , erwähnen wollen.

Das Zinnbromür,  $\text{SnBr}_2$ , und Zinnbromid,  $\text{SnBr}_4$ , sind wie das Chlorür und Chlorid darstellbar, beide weisse, feste Massen. Das Zinnjodür,  $\text{SnJ}_2$ , und Zinnjodid,  $\text{SnJ}_4$ , sind orangerothe Krystalle. Zinnfluorür,  $\text{SnF}_2$ , durch Lösen von Zinn in Flusssäure zu erhalten; Zinnfluorid,  $\text{SnF}_4$ , in isolirtem Zustande noch nicht bekannt, bildet Doppelverbindungen mit Metallfluoriden, welche mit den Kieselfluormetallverbindungen Aehnlichkeit haben und daher von einer Säure  $\text{H}_2\text{SnF}_6$  (die aber in freiem Zustande ebenfalls nicht bekannt ist) abgeleitet werden können.

**Zinnoxidulhydrat**, (Stannohydrat),  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , entsteht durch Fällen einer Zinnchlorürlösung mit Kaliumhydrat, ist ein weisser in Wasser unlöslicher Niederschlag, der in Kaliumhydratlösung löslich ist, beim Kochen der Lösung zu zinnsaurem Kalium und metallischem Zinn zersetzt wird, beim allmäligen Verdunsten im Vacuum aber schwarzgrüne Krystalle von Zinnoxidul liefert. Das Zinnhydrat oxydirt sich leicht an der Luft zu Zinnsäure.

**Zinnoxidul**,  $\text{SnO}$ , erhält man als schwarze Krystalle oder als braunes Pulver beim Kochen des Hydrats mit einer zur Lösung nicht hinreichenden sehr verdünnten Kaliumhydratlösung. Es verändert sich nicht an der Luft, entzündet sich aber beim Erhitzen und verbrennt zu Zinnsäureanhydrid.

**Zinnsäure**,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ , entsteht beim Fällen einer Lösung von zinnsaurem Kalium mit Salzsäure oder von Zinnchlorid mit Ammoniak. Es ist dann ein weisser Niederschlag, der leicht löslich ist in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure, ebenso in verdünnten Alkalien. Lässt man Zinnsäure längere Zeit unter Wasser liegen, so verliert sie ihre Fähigkeit, in Säuren sich aufzulösen, sie verwandelt sich, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, in eine andere Modification, in die Metazinnsäure, deren Molecül wahrscheinlich fünfmal so gross ist, also  $5\text{H}_2\text{SnO}_3$  oder  $\text{H}_{10}\text{Sn}_5\text{O}_{15}$ . Dieselbe Metazinnsäure erhält man auch, wenn man Zinn mit Salpetersäure oxydirt, als ein weisses Pulver. Durch

Glühen verwandeln sich beide Modificationen in das Anhydrid.

**Zinnsäureanhydrid**,  $\text{SnO}_2$ , kommt als Zinnstein in Krystallen des quadratischen Systems, oder in dichten Massen vor. Künstlich dargestellt ist es ein weisses, unschmelzbares Pulver, unlöslich in Säuren, und wird beim Glühen mit Alkalien in zinnsaure Salze (Stannate) verwandelt.

Die Salze des zweiwerthigen Zinns (Oxydulsalze) sind wenig charakteristisch, zu erwähnen ist nur das Sulfat  $\text{SnSO}_4$ , welches in kleinen körnigen Krystallen erhalten werden kann.

Von Salzen des vierwerthigen Zinns giebt es einige, in denen das Zinn als Metall fungirt und den Wasserstoff starker Säuren ersetzt, z. B. Stannisulfat, die aber schon beim Waschen mit Wasser zersetzt werden, andere, in denen das Zinn als Säure bildendes Element fungirt, von denen das zinnsaure Natrium, das Natriumstannat,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  hervorgehoben zu werden verdient, weil es in der Kattundruckerei unter dem Namen Präparirsalz Verwendung findet und im Grossen dargestellt wird. Es krystallisirt mit drei Mol. Krystallwasser in hexagonalen Formen. Die zinnsauren Salze sind ziemlich beständig.

Dem Zinnoxidul und dem Zinnsäureanhydrid (Zinnoxid), entsprechen zwei Schwefelverbindungen, das Zinnsulfür und das Zinnsulfid.

**Zinnsulfür**,  $\text{SnS}$ , (einfach Schwefelzinn), wird durch Zusammenschmelzen beider Elemente oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorür erhalten. In ersterem Falle stellt es eine bleigraue krystalinische Masse, in letzterem ein braunschwarzes amorphes Pulver dar. Es ist schmelzbar, durch concentrirte Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzbar und in Lösungen von Kaliumsulfhydrat oder Ammoniumsulfhydrat unlöslich. Wenn jedoch diese Lösungen Schwefel aufgelöst enthalten, so löst es sich, indem es sich in Zinnsulfid verwandelt und als solches Sulfosalze bildet.

**Zinnsulfid**,  $\text{SnS}_2$  (zweifach Schwefelzinn), wird als gelbes amorphes Pulver durch Einleiten von Schwefel-

wasserstoff in eine Zinnchloridlösung erhalten. Krystallisirt wird es erhalten, wenn man Zinn mit Schwefel und Salmiak erhitzt (letzterer dient nur dazu, die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen). Es bildet dann goldgelbe, glänzende Schuppen, wird zum Bronziren verwendet und heisst Musivgold. In heller Rothgluth spaltet es sich in Sulfür und Schwefel.

Das amorphe Zinnsulfid wird von concentrirter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt, von concentrirter Salpetersäure zu Zinnsäure oxydirt; das krystallisirte Zinnsulfid wird von beiden Säuren nicht verändert. Beide Formen des Sulfids lösen sich aber in alkalischen Sulfiden und bilden schön krystallisirte Sulfosalze, die den zinnsauren Salzen entsprechen, z. B.  $K_2SnS_3$  Kaliumsulfostannat,  $Na_2SnS_3$  Natriumsulfostannat etc.

In seinen Verbindungen erkennt man das Zinn nach folgenden Methoden:

I. In den Stannoverbindungen. Sie gehen leicht an der Luft durch Oxydation in die Stanniverbindungen über und können dann erst mit Hilfe von Salzsäure in Lösung gebracht werden.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumhydrat erzeugen in den Lösungen der Stannosalze eine weisse Fällung von Stannohydrat.

Quecksilberchlorid scheidet auf Zusatz von Salzsäure eine weisse Fällung von Quecksilberchlorür ab, die allmähig durch Entstehung von metallischem Quecksilber grau wird.

Goldchlorid erzeugt einen purpurfarbigen Niederschlag (Goldpurpur, siehe später bei Gold).

Schwefelwasserstoff erzeugt eine braunschwarze Fällung von Zinnsulfür, welches in gelbem Ammoniumsulfid beim Erwärmen löslich ist und alsdann auf Zusatz von Säuren als gelbes Zinnsulfid gefällt wird.

II. In den Stanniverbindungen.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumhydrat erzeugen eine weisse Fällung von Stannihydrat, welches sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Quecksilberchlorid und Goldchlorid bringen keine Veränderung hervor.

Schwefelwasserstoff erzeugt eine gelbe Fällung von Zinnsulfid, welches selbst in farblosem Ammoniumsulfid mit Leichtigkeit sich löst und auf Zusatz von Säuren wieder herausgefällt wird.

**Titan Ti.**

(Atomgewicht 50.)

Das Titan ist eins der seltener vorkommenden Elemente. Es findet sich als Titansäureanhydrid (Rutil, Anatas, Brookit) und als titansaure Salze (Titaneisen).

Das Metall ist ein eisengraues Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft verbrennt.

Titanchlorid,  $TiCl_4$ , durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Titansäureanhydrid und Kohle zu erhalten, ist eine farblose, bei  $136^\circ$  siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich gegen Wasser wie Zinnchlorid verhält. Es ist auch ein Titantrichlorid,  $Ti_2Cl_6$ , bekannt.

Titansäure,  $Ti(OH)_4$ , entsteht auf Zusatz von Ammoniak zu der salzsauren Lösung einer Titansäureverbindung und ist ein weisses Pulver, welches beim Trocknen im Vacuum in  $H_2TiO_3$  übergeht. In der Rothgluth verwandelt sich die Titansäure in ihr Anhydrid, ein weisses unschmelzbares Pulver, das in der Natur in drei Formen krystallisirt vorkommt (Rutil, Anatas, Brookit). In Säuren ist es unlöslich. Im Wasserstoffstrome geglüht wird es zu Titansesquioxid,  $Ti_2O_3$ , reducirt. Die Titansäure ist starken Säuren gegenüber eine schwache Basis, so ist das Titansulfat,  $TiO.SO_4$ , bekannt, das durch Waschen mit Wasser zersetzt wird. Die titansauren Salze der Alkalien zersetzen sich beim Waschen mit Wasser, sind deshalb nicht genau bekannt, die anderen sind in Wasser unlöslich. In der Natur kommen vor: das titansaure Calcium,  $CaTiO_3$  (Perowskit) und titansaures Eisen,  $FeTiO_3$  (Titaneisen).

Wird über glühendes Titansäureanhydrid Ammoniak geleitet, so entsteht Stickstofftitan,  $TiN_2$ , als dunkelviolett Pulver. In Hochöfen, in welchen titanhaltiges Eisen verhüttet wird, bilden sich häufig kupferfarbene metallglänzende Würfel, welche die Zusammensetzung  $Ti_5N_4C$  besitzen. Sie sind in Säuren unlöslich.

**Zirconium Zr.**

(Atomgewicht 89.6.)

Sehr selten, fast nur als kieselsaure Verbindung im Zirkon.

Das Metall kann krystallisirt dargestellt werden und bildet breite spröde Blätter, oder amorph, und ist dann ein schwarzes Pulver. Säuren wirken wenig darauf ein.

Zirkonchlorid,  $ZrCl_4$ , ist wie Titanchlorid zu erhalten und bildet eine weisse, krystallinische, destillirbare Masse. In Wasser unter Zersetzung löslich.

Zirkonfluorid,  $ZrF_4$ , bildet mit Metallfluoriden Verbindungen, welche den Kieselfluormetallen analog zusammengesetzt sind.

Zirkonsäure,  $Zr(OH)_4$ , besser Zirkonhydrat, weil es viel leichter Säure-Wasserstoff ersetzt, als seinen eigenen Wasserstoff durch Metalle ersetzen lässt, wird aus seiner Lösung in einer Säure durch Ammoniak als voluminöser weisser Niederschlag gefällt und ist unlöslich in Alkalien. Es geht durch Glühen in Zirkonoxyd,  $ZrO_2$ , über, ein weisses, unschmelzbares, in Säuren unlösliches Pulver.

Von Salzen des Zirkonhydrats ist das Sulfat,  $Zr(SO_4)_2$ , zu erwähnen, welches durch Verdampfen der Lösung des Zirkonhydrats in ziemlich concentrirter Schwefelsäure erhalten wird. Es löst sich in Wasser auf. Eine solche Lösung vermag noch frisch gefälltes Zirkonhydrat aufzulösen und hinterlässt beim Verdunsten ein Salz von der Zusammensetzung  $(ZrO)SO_4$ , welches in wenig Wasser löslich ist, durch viel Wasser jedoch zu Zirkonhydrat und Schwefelsäure zersetzt wird.

### Thorium Th.

Atomgewicht 231.

Das Thorium kommt nur in wenigen und seltenen Mineralien als Silicat vor.

Das Metall ist ein dunkelgraues Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft verbrennt.

Thorchlorid,  $ThCl_4$ , wie Titanchlorid zu bereiten, krystallisirt in vierseitigen zerfliesslichen Tafeln.

Thorsäure oder Thorhydrat,  $Th(OH)_4$ , weisses in Alkalien unlösliches Pulver. Das Thorsäureanhydrid oder Thoroxyd ist ein weisses, unschmelzbares, in Säuren sich langsam lösendes Pulver. Das Thorsulfat,  $Th(SO_4)_2$  krystallisirt in Prismen mit 9 Mol. Krystallwasser.

Wir haben bis jetzt die sog. Metalloide kennen gelernt, haben aber namentlich in den letzten Gliedern der Stickstoff- und der Kohlenstoffgruppe Elemente, welche stark metallische Eigenschaften (vorzüglich die Fähigkeit Wasserstoff der Säuren zu ersetzen) besitzen, angetroffen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, lässt sich eine scharfe Trennung zwischen Metallen und Metalloiden nicht herstellen.

In der ersten Gruppe, der Chlorgruppe, ist selbst das äusserste Glied, das Jod, noch ziemlich weit entfernt von den Metallen, es bildet vorzugsweise Säuren, und wenn auch seine Neigung mit Sauerstoff sich zu vereinigen ziemlich gross, mit Wasserstoff dagegen sich zu verbinden, schon ausserordentlich gering ist, so stellt doch die Natur seiner

Verbindungen, ja selbst sein eigenes Aeussere es in die Reihe der eigentlichen Nichtmetalle.

In der zweiten Gruppe, der Sauerstoffgruppe, besitzt das äusserste Glied, das Tellur, schon einige metallische Eigenschaften. Es selbst hat metallischen Glanz, ist ein guter Leiter der Elektrizität und der Wärme, und seine Verbindungen, welche allesammt Säuren sind, haben das Bestreben sich zu zersetzen und das gediegene Tellur zu regeneriren.

In der dritten Gruppe, der des Stickstoffs, sind schon die letzten Glieder mit mehr oder minder stark hervortretenden metallischen Eigenschaften begabt, ja das Wismuth ist vollständig Metall, es besitzt sogar die Eigenschaft, mit Hydroxyl eine Base (Wismuthhydrat) zu erzeugen. (Das Bor gehört überhaupt nicht zu dieser Gruppe.)

In der vierten und letzten Gruppe endlich ist der Uebergang zu den Metallen noch deutlicher. Während Antimon und Wismuth in den Sauerstoffverbindungen, in welchen sie ihre höchste Valenz, die Fünfwerthigkeit, documentiren, Säuren sind, und nur in den sauerstoffärmeren Verbindungen das Antimon schwache, das Wismuth kräftige basische Eigenschaften äussern (die drei Elemente Vanadin, Niob und Tantal sind wegen ihres spärlichen Vorkommens in der Natur noch zu wenig erforscht), sind die letzten Glieder der vierten Gruppe (vom Zinn ab in zunehmendem Maasse) in ihren sauerstoffärmeren Verbindungen kräftige Basen, in ihren sauerstoffreicheren so schwache Säuren, dass sie starken Säuren gegenüber, z. B. der Schwefelsäure, wie Basen sich verhalten.

## Metalle.

Nachdem wir eine grosse Anzahl von Thatsachen über die Metalle kennen gelernt haben, theils bei der Beschreibung der letzten Glieder der einzelnen Metalloïdgruppen, theils bei den Reactionen der verschiedenen Metalloide, sind wir auch befähigt, die zerstreut aufgenommenen Thatsachen zusammenzufassen und aus ihnen ein Gesamtbild der den Metallen gemeinsamen Eigenschaften zu entwerfen. Obwohl die Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen nicht fest ist, beide Klassen von Elementen vielmehr vielfach in einander greifen, stellt sich doch im Allgemeinen ein deutlicher Gegensatz zwischen beiden leicht heraus. Die Verbindungen der Metalloide mit Sauerstoff und Wasserstoff sind meist Säuren, die mit Sauerstoff allein meist die Anhydride von Säuren, während die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff und Wasserstoff meist Basen, die mit Sauerstoff allein meist basische Anhydride, Oxyde sind. Jedoch haben wir schon bei den letzten Gliedern der einzelnen Gruppen der Nichtmetalle gesehen, dass die Verbindungen mit geringerem Sauerstoffgehalt schon deutlich hervortretende basische Eigenschaften besitzen, und ebenso werden wir bei den Metallen die Erscheinung wiederfinden, dass, wenn dieselben fähig sind, verschiedene Sauerstoffverbindungen zu liefern, die am wenigsten Sauerstoff enthaltenden Verbindungen am stärksten basische Eigenschaften zeigen, dass die basische Kraft mit zunehmendem Sauerstoffgehalt abnimmt, bis schliesslich bei sehr hohem Sauerstoffgehalt Säuren entstehen.

Ein Beispiel diene zur Erläuterung. Das Mangan, Mn, verbindet sich mit einem Atom Sauerstoff zu  $MnO$ , oder mit zwei Hydroxylen zu  $Mn(OH)_2$ , in dieser Verbindungsreihe ist das Mangan ein stark basenbildendes Element, es vermag die saure Natur der

kräftigsten Säuren, z. B. der Schwefelsäure, aufzuheben, damit sehr beständige, auf Lakmus nicht reagirende Salze zu bilden, z. B.  $\text{MnSO}_4$ . Das Mangan vereinigt sich aber auch mit  $1\frac{1}{2}$  Atomen O, oder zwei Manganatome mit 3O (oder 6OH),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$ . In dieser Verbindungsreihe (das Doppelatom  $\text{Mn}_2$  ist sechswerthig) bildet das Mangan mit Säuren sehr unbeständige Salze, die Lakmus roth färben, die Verbindung  $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$  muss daher als schwache Basis angesprochen werden. Drittens ist eine Verbindung  $\text{MnO}_2$  (dem entsprechend  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ ) bekannt, hier ist ein Manganatom mit zwei Sauerstoffatomen verbunden, die Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, das vierwerthige Mangan ersetzt durchaus nicht mehr den Wasserstoff der Säuren. Das Mangan kann sich aber auch noch mit mehr Sauerstoff vereinigen, z. B.  $\text{MnO}_2(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{MnO}_4$  und  $\text{MnO}_3(\text{OH}) = \text{HMnO}_4$  (in ersterer ist das Mangan sechswerthig, in letzterer siebenwerthig). Diese beiden Verbindungen sind Säuren, ihr Wasserstoff wird leicht durch Metalle ersetzt.

#### Allgemeine Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle sind mit Ausnahme des Quecksilbers feste Körper, besitzen einen eigenthümlichen Glanz, den wir Metallglanz nennen, sind undurchsichtig, nur in äusserst dünnen Plättchen durchscheinend und sind gute Wärme- und Electricitätsleiter. Sie krystallisiren meist im regulären System, zeigen aber, wenn sie aus dem geschmolzenen in den festen Zustand übergehen, meist kaum eine Spur von Krystallisation. Die meisten Metalle besitzen die Eigenschaft, durch Schlagen mit dem Hammer sich zu dehnen, bis sie zu dünnen Plättchen ausgeplättet sind, sie sind geschmeidig, dehnbar, andere wenige zerspringen sogleich, lassen sich pulvern, sie sind spröde. Die ersteren können meist zu Platten gestreckt oder zu Draht ausgezogen werden, ohne zu reißen, sie sind zähe, fest. Von diesen beiden Eigenschaften, der Dehnbarkeit und Zähigkeit, hängt ihre Anwendung in den Gewerben vielfach ab.

Das spec. Gew. der Metalle schwankt zwischen 0.59 und 21.8, wie aus folgender kleinen Tabelle ersichtlich ist:

Lithium	= 0.59	Barium	= 3.6	Kupfer	= 8.9
Kalium	= 0.86	Chrom	= 5.9	Silber	= 10.5
Natrium	= 0.97	Zink	= 7.1	Blei	= 11.3
Calcium	= 1.6	Mangan	= 7.2	Quecksilber	= 13.6
Magnesium	= 1.75	Eisen	= 7.6	Gold	= 19.3
Strontium	= 2.5	Nickel	= 8.8	Platin	= 21.5
Aluminium	= 2.6	Kobalt	= 8.8	Iridium	= 21.8

Man bezeichnet diejenigen Metalle, deren spec. Gew. kleiner als 5 ist, als leichte, die anderen als schwere Metalle. Nur die schweren Metalle, deren in der Natur vorkommende Verbindungen meist Metallglanz besitzen und Erze genannt werden, finden als Metalle vielfache technische Verwendung und werden im Grossen dargestellt. Dazu kommt, dass die leichten Metalle sehr grosse Neigung besitzen, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, sich leicht in ihre Oxyde verwandeln, deshalb an der Luft schnell ihren Metallglanz verlieren und matt werden, während die schweren Metalle im Allgemeinen weniger Affinität zum Sauerstoff zeigen und deshalb beständiger in metallischem Zustande sind. Ausserdem sind die Sauerstoffverbindungen der leichten Metalle stärkere Basen, die der schweren Metalle schwächere, die leichten Metalle bilden nur basische, die schweren neben basischen meist auch säureartige Oxyde.

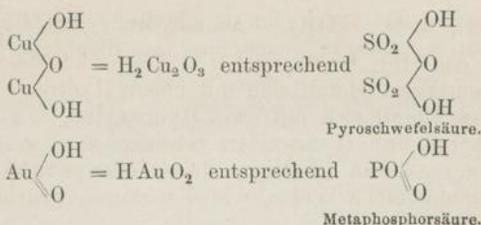
Mit den Metalloiden, namentlich denen, welche den Metallen sehr fern stehen, vereinigen sich die Metalle im Allgemeinen sehr leicht und bilden sehr stabile Verbindungen. Aber die Metalle vereinigen sich auch unter einander zu Stoffen, die man nicht mehr als chemische Verbindungen im eigentlichen Sinne, sondern als Auflösungen des einen Metalls in dem andern auffassen muss. Diese eigenthümlichen Verbindungen, welche Legirungen heissen, werden durch Zusammenschmelzen der betreffenden Metalle dargestellt und zeigen in ihren Eigenschaften gewöhnlich ein mittleres Verhalten zwischen den Metallen, aus welchen sie bestehen. Daher besteht auch kein bestimmtes Verhältniss zwischen den Gewichtsmengen der mit einander legirten Metalle. (Die Legirungen des Quecksilbers heissen Amalgame.)

Mit Wasserstoff verbinden sich die Metalle nicht mehr. Nur beim Kupfer und beim Palladium sind leicht zersetzbare Wasserstoffverbindungen bekannt.

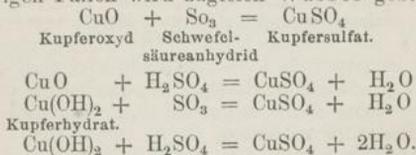
Mit den Halogenen verbinden sich die Metalle zu salzartigen Verbindungen, welche meist sehr beständig sind und durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert werden. (Wir haben früher gesehen, dass die Halogenverbindungen der Metalloide leicht durch Wasser zersetzt werden.)

Mit Sauerstoff bilden die Metalle, wie bereits oben ausgeführt worden ist, meist basische Verbindungen, die Oxyde, mit Sauerstoff und Wasserstoff die Hydrate. Die Hydrate sind Verbindungen zwischen einem Metall und

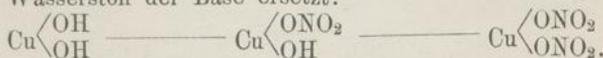
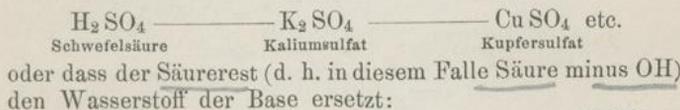




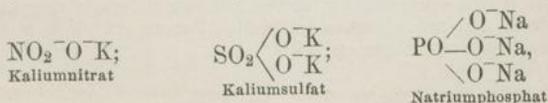
Beim Zusammentreffen von Säure und Base, oder von Säureanhydrid mit Base, oder von Säure mit Oxyd, oder endlich von Säureanhydrid mit Oxyd entsteht stets ein Salz. Nur im letzten Fall findet eine einfache Vereinigung der beiden Componenten statt, in allen übrigen Fällen wird zugleich Wasser gebildet; z. B.



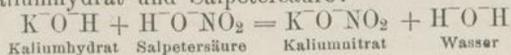
Die Entstehung eines Salzes aus Säure und Base können wir entweder so auffassen, dass der Wasserstoff der Säure durch eine äquivalente Menge eines Metalls ersetzt wird, z. B.



Es ist nämlich in den Sauerstoffsalzen fast stets das Metall mit dem säurebildenden Element nur durch Vermittelung des Sauerstoffs, nicht direct verbunden, z. B.



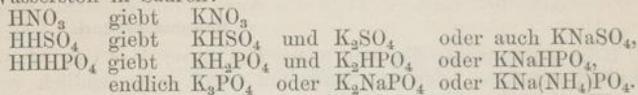
dennach können wir uns die Entstehung von Kaliumnitrat aus Kaliumhydrat und Salpetersäure:



so vorstellen, dass entweder an die Stelle des H in  $\text{HONO}_2$  das Atom K getreten, oder dass an die Stelle des H in  $\text{KOH}$  die Atomgruppe  $\text{NO}_2$  getreten ist.

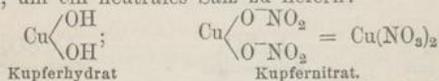
Auch bei der Bildung von Salzen ist natürlich vor Allem im Auge zu behalten, dass jederzeit eine Vertretung von Metall für Wasserstoff nur nach äquivalenten Verhältnissen stattfinden kann.

1) Einwerthige Metalle. Je ein Atom ersetzt ein Atom Wasserstoff in Säuren:

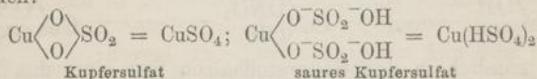


In mehrbasischen Säuren brauchen demnach nicht alle Wasserstoffe zugleich durch Metalle ausgetauscht zu sein, ebenso können sie durch verschiedene Metalle ersetzt sein. Nur diejenigen Salze, in welchen aller Säure-Wasserstoff durch Metall vertreten ist, sind die eigentlichen oder die neutralen Salze. Ist dagegen Säure-Wasserstoff in mehrbasischen Säuren noch unersetzt, so resultiren die sog. sauren Salze, d. h. Stoffe, die zwischen den eigentlichen Salzen und der freien Säure in der Mitte stehen, und da sie noch ersetzbaren Wasserstoff enthalten, streng genommen selbst Säuren sind, deren Basicität durch den Eintritt des Metalls verringert worden ist.

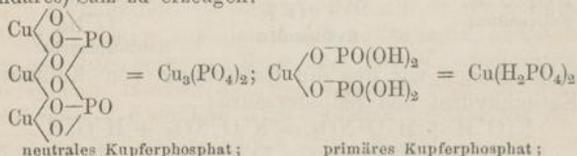
2) Zweiwerthige Metalle. Je ein Atom ersetzt zwei H der Säuren, d. h. es sind a) von einbasischen Säuren zwei Säurereste erforderlich, um ein neutrales Salz zu liefern:

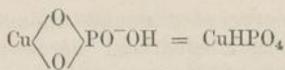


b) von zweibasischen Säuren ein Säurerest erforderlich, um ein neutrales Salz und ebenfalls zwei Reste, um ein saures Salz zu bilden:



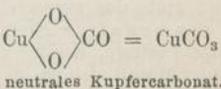
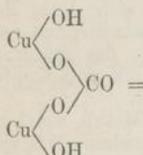
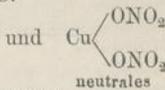
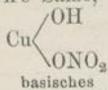
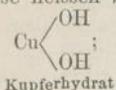
Endlich sind c) von dreibasischen Säuren zwei Säurereste erforderlich, um mit drei Atomen des zweiwerthigen Metalls ein neutrales, mit einem ein zweifach saures Salz zu liefern, dagegen nur ein Säurerest, um mit einem solchen Metallatom ein einfach saures (secundäres) Salz zu erzeugen:



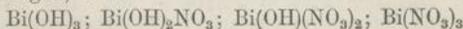


secundäres Kupferphosphat.

Aber ebenso, wie bei den mehrbasischen Säuren nicht sämtliche durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome in den Salzen ersetzt sein müssen, so braucht in den mehrsäuigen Basen nicht sämtlicher durch Säurereste ersetzbarer Wasserstoff durch diese vertreten zu sein. Auch hier kann ein Theil des Wasserstoffs unersetzt bleiben. Alsdann entstehen Verbindungen, welche zwischen den freien Basen und den neutralen Salzen derselben in der Mitte stehen, und diese heißen basische Salze, z. B.

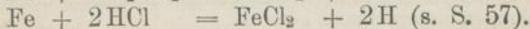
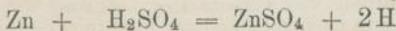


Für dreiverthige Metalle, welche natürlich auch basische Salze zu bilden vermögen, z. B.



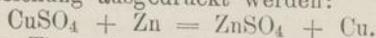
bedarf es keiner ausführlichen Auseinandersetzung mehr über die Art, wie sie Salze bilden.

Wie bekannt sind einige Metalle, z. B. das Zink und das Eisen, im Stande, den Wasserstoff der Säuren zu verdrängen und sich an dessen Stelle zu lagern:



Allein das Zink und das Eisen vermögen nicht nur den Wasserstoff der Säuren direct zu ersetzen, ihn aus seiner Verbindung frei zu machen, sondern sie sind auch im Stande, aus manchen Metallsalzen das Metall aus seiner Verbindung zu verdrängen. Wenn man z. B. in eine Auflösung von Kupfersulfat einen Zinkstab legt, so bedeckt sich derselbe sogleich mit rothem Kupfer, nach und nach verwandelt er sich in einen Kupferstab, und wir haben jetzt in der Lösung

Zinksulfat. Der hierbei stattfindende chemische Process kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:



Es kann diese Thatsache uns um so weniger auffallen, als ja der Wasserstoff selbst metallische Natur besitzt, wie oben bereits auseinandergesetzt worden ist.

Von den in der folgenden Tabelle angeführten wichtigeren Metallen ist stets das vorerwähnte im Stande, die folgenden aus ihren Salzlösungen zu fällen, in Freiheit zu setzen:

Kalium,	Aluminium,	Wismuth,
Natrium,	Zink,	Kupfer,
Barium,	Eisen,	Quecksilber,
Strontium,	Cadmium,	Silber,
Calcium,	Blei,	Platin,
Magnesium,	Zinn,	Gold.

Auch in electricischer Beziehung verhalten sich diese Metalle so, dass, wenn sie zur Erzeugung eines electricischen Stromes benutzt werden, stets das vorangehende das positive, das später angeführte das negative Element ist, z. B. bei Zink und Kupfer ist Zink das positive, Kupfer das negative Element.

Jedes Metall also ist im Stande, ein anderes Metall, welches ihm gegenüber negativ ist, aus seinem Salze abzuschneiden. Wir werden später sehr viele Processe kennen lernen, welche hierauf beruhen und wollen daher nur einen Fall herausgreifen. Schmelzt man Magnesiumchlorid mit Natrium zusammen, so erhält man metallisches Magnesium:  $\text{MgCl}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaCl} + \text{Mg}$ . Das Natrium verdrängt also das Magnesium aus seiner Chlorverbindung.

Wie die Metalle verhalten sich im Allgemeinen die Hydrate derselben, so dass also von der oben erwähnten Reihe meist das Hydrat eines beliebigen Metalls (die freie Base) das Salz jedes darauf folgenden Metalls zu zersetzen und das Hydrat desselben frei zu machen vermag:

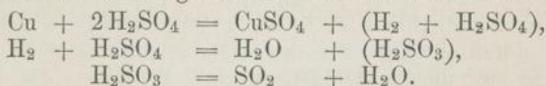


Hier sind jedoch wegen der Verschiedenwerthigkeit der einzelnen Elemente die Verhältnisse viel verwickelter, so dass wir die Besprechung derselben erst nach vollständiger Kenntniss der einzelnen Verbindungen unternehmen können.

Für die Darstellung von Salzen haben wir bis jetzt schon mehrere Methoden kennen gelernt. Es entstehen Salze

- 1) beim Zusammentreffen von Säure und Base,
- 2) beim Auflösen von Metall in Säure. Hierbei ist zu erwähnen, dass in der oben angeführten Metallreihe bis zum Cadmium die Metalle sich schon in der Kälte in Säuren (Salzsäure und Schwefelsäure) unter Wasserstoffentwicklung lösen, die anderen Metalle bis zum Silber sich nur in der

Hitze in Schwefelsäure auflösen, wobei jedoch kein Wasserstoff entwickelt wird, sondern Schwefligsäureanhydrid. Bei der hohen Temperatur, die hierzu nothwendig ist, wirkt nämlich der Wasserstoff auf einen anderen Theil der Schwefelsäure, reducirt diesen zu schwefliger Säure, welche ihrerseits sofort in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt. Wir können uns den Process in folgenden drei Phasen verlaufend denken:

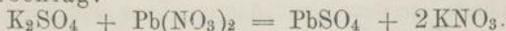


Platin und Gold lösen sich selbst in kochender Schwefelsäure nicht auf.

Ebenfalls bis zum Silber lösen sich auch alle oben angeführten Metalle in Salpetersäure auf (Gold und Platin lösen sich nicht), aber stets ohne Wasserstoffentwicklung. Der Wasserstoff reducirt nämlich *in statu nascente* einen anderen Theil der Salpetersäure (denjenigen Theil, welcher nicht zur Salzbildung verwendet wird) zu niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), zu Stickstoff, ja zu Ammoniak (und Hydroxylamin), und zwar tritt eine um so weiter gehende Reduction der Salpetersäure ein, je positiver das Metall ist.

3) durch Einwirkung eines positiveren Metalls auf das Salz eines negativeren, z. B.  $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ .

Es giebt aber noch eine Methode zur Darstellung von Salzen, welche überaus häufig angewendet wird und auf der Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit des darzustellenden Salzes beruht. Es ist z. B. das Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ) ein in Wasser unlösliches Salz. Seine Darstellung kann daher stets so bewerkstelligt werden, dass man die Lösung eines löslichen Bleisalzes, z. B. von Bleinitrat [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] mit der eines löslichen schwefelsauren Salzes, z. B. von Kaliumsulfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) vermischt. Es entsteht alsdann das Bleisulfat als Niederschlag:



Diese Methode der Darstellung von Salzen ist bereits in der Einleitung (S. 38) besprochen worden.

Mit Schwefel verbinden sich die Metalle im Allgemeinen leicht. Die Sulfide der leichten Metalle sind meist

in Wasser löslich, die der schweren Metalle sämmtlich unlöslich. Man kann daher die letzteren am einfachsten so darstellen, dass man in die Lösung irgend eines Salzes der Schwermetalle Schwefelwasserstoffgas einleitet.

#### Eintheilung der Metalle.

Bei den Metallen ist die Eintheilung in Gruppen, die zur Uebersichtlichkeit so äusserst nothwendig ist, nicht so leicht durchführbar, wie bei den Nichtmetallen. Daher herrscht in diesem Gebiete grosse Willkür. Es kommt dies daher, dass verschiedene Metalle mehrere Verbindungsreihen bilden, und mit der einen in die eine Gruppe gehören, mit der anderen in eine andere.

In diesem Buche ist folgende Eintheilung, welche theils auf den chemischen Werth der Elemente, theils auf die Aehnlichkeit der Verbindungen sich stützt, inne gehalten.

I. Einwerthige Metalle. Zu ihnen gehört die in sich geschlossene Gruppe Kalium, Natrium, Lithium (Cäsium, Rubidium), welche alle mit Hydroxyl starke Basen bilden und deren Metalle äusserst leicht sich oxydiren und sogar das Wasser unter Wasserstoffentwicklung und unter Bildung des betreffenden Hydrats zersetzen. Im Anschluss daran sind die den Kaliumverbindungen ausserordentlich ähnlichen Ammoniumverbindungen abgehandelt worden. Alle diese Metalle bezeichnet man mit dem Namen Alkalien. Dagegen ist das einwerthige Silber, welches kein Alkali ist, neben dem ihm ähnlichen Quecksilber besprochen worden.

II. Zweiwertige Metalle. Hierzu gehört vor Allem die gleichfalls in sich abgeschlossene Gruppe Calcium, Strontium, Barium, deren Metalle ebenfalls das Wasser zersetzen, die aber streng von den Alkalien sich scheiden. Man nennt sie alkalische Erden. Darauf ist eine grosse Zahl von Metallen besprochen worden, die man wegen ihres ersten Repräsentanten, des Magnesiums, die Magnesiumgruppe nennt. Diese Metalle sind in ihren analogen Verbindungen einander wenig ähnlich, nur einzelne Verbindungen, namentlich die Sulfate, sind bei allen analog constituirt und durch einige gemeinschaftliche Eigenthümlichkeiten charakterisirt; zu dieser Klasse gehören: Magnesium, Zink, Cadmium (Beryllium), Blei, Kupfer, Quecksilber. Ferner gehört hierzu mit Ausnahme

des Aluminiums noch die sogenannte Eisengruppe: Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel. In der Eisengruppe wechselt jedoch die Valenz, die Metalle treten nicht nur zweiwerthig (Aluminium nie), sondern auch vierwerthig, ja sogar sechswerthig auf.

III. Dreiwerthige Metalle: (Gallium, Indium) Thallium, Gold.

IV. Vierwerthig: die Platinmetalle, eine Gruppe, deren Glieder in der Natur stets gemeinschaftlich vorkommen, bestehend aus Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium und Ruthenium. Ferner

V. Sechswerthig: zwei einander sehr ähnliche Metalle, Molybdän und Wolfram, die ihrer chemischen Natur nach mit dem Chrom viel Gemeinschaftliches besitzen, und endlich Uran, das als letztes Glied der Kette wieder für sich allein dasteht.

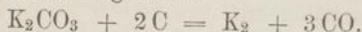
### Kalium K.

Atomgewicht 39.13. Moleculargewicht unbekannt.

Das Kalium kommt in der Natur nur in Form von Salzen vor. Als Chlorid und Sulfat ist es im Meerwasser enthalten und bildet ausserdem mächtige Lager, meist über Steinsalz (Stassfurth). Hauptsächlich aber kommt es als Silicat, in Verbindung mit Aluminiumsilicat vor, als Feldspath und Glimmer. Diese weit verbreiteten und in unendlichen Quantitäten vorkommenden Gesteine werden durch die atmosphärischen Einflüsse (Wasser und Kohlensäure) allmählig zersetzt, das Kaliumsilicat wird als saures Salz aufgelöst, gelangt in die lockere Ackerkrume und dient als wichtiges Nahrungsmittel für die Pflanzen. Es werden daher Kaliumsalze überall da sich finden, wo eine Vegetation sich findet. Natürlich kommen Kaliumverbindungen auch in den Pflanzen vor, und wenn Pflanzen verbrannt werden, so ist das Kalium (als Carbonat und Sulfat) in der Asche enthalten (Pottasche). Durch Vermittelung der Pflanzen gelangen die Kaliumverbindungen in den thierischen Organismus und finden sich namentlich im Muskelsafte.

Das Kalium wird entweder durch Zerlegung des ge-

schmolzenen Kaliumhydrats mittelst eines sehr starken galvanischen Stroms, oder durch sehr starkes Glühen (bis zur Weissgluth) eines innigen Gemenges von trockenem Kaliumcarbonat mit Kohle dargestellt:



Ein solches inniges Gemenge erhält man durch Glühen eines organischen Kaliumsalzes, des sogenannten Weinstein, bei Luftabschluss. (Der Weinstein wird nämlich durch die Glühhitze zu Kaliumcarbonat und Kohle zersetzt). Dieses erhaltene Gemenge wird in eisernen Flaschen in einem Ofen zur Weissgluth erhitzt und das Kalium, welches bei dieser Temperatur flüchtig ist, in flache breite Gefässe überdestillirt und unter Steinöl aufgefangen. Das so gewonnene Kalium wird entweder durch Schmelzen (unter Steinöl) und Pressen durch Leinwand, oder durch abermalige Destillation gereinigt.

Es ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, bei 0° spröde, schmilzt bei 62.5°, hat das specifische Gewicht 0.87 und destillirt in der Rothgluth als grüngelbtes Gas.

Das Kalium hat eine ausserordentlich grosse Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. An der Luft oxydirt es sich sehr rasch, weshalb es stets unter Steinöl (einer sauerstofffreien Flüssigkeit) aufbewahrt werden muss. Schmilzt man es an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme. Es zersetzt Wasser mit grosser Energie, macht daraus Wasserstoff frei und verwandelt sich in Kaliumhydrat:

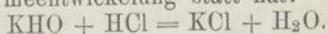


Die durch diese Zersetzung entwickelte Wärme ist gross genug, um alsbald das Kalium und den Wasserstoff zu entzünden. Wirft man daher ein Stückchen Kalium auf Wasser, so entsteht sofort eine violette Flamme.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Kalium in keinerlei Weise, dagegen direct mit den Halogenen. Seine Verwandtschaft zu diesen Elementen ist so gross, dass es aus den Halogensalzen anderer Elemente die Metalle frei zu machen im Stande ist.

## Verbindungen mit den Halogenen.

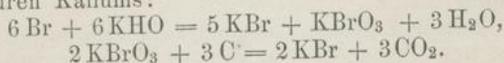
**Kaliumchlorid, Chlorkalium, KCl** (*Kalium chloratum*), kommt krystallisirt in grossen Ablagerungen vor und heisst Sylvin, ferner mit Chlormagnesium verbunden als Karnallit ( $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$ ). Auch ist es im Meerwasser und in Salzquellen enthalten. Es entsteht beim Zusammenbringen von Kaliumhydrat und Salzsäure, wobei eine beträchtliche Wärmeentwicklung statt hat:



Zu seiner Darstellung verwendet man meist den Karnallit.

Es bildet farblose, glasglänzende, durchsichtige Würfel, hat das specifische Gewicht 1.84, schmeckt salzig, schmilzt in der Rothgluth (bei  $740^\circ$ ) und ist in der Weissgluth flüchtig. 100 Theile Wasser lösen bei  $0^\circ$  30 Theile des Salzes, bei  $100^\circ$  59 Theile. Es findet in der Medicin wenig Anwendung, in den Gewerben dagegen dient es zur Darstellung des Salpeters, des Kaliumcarbonats und des Kaliumchlorats.

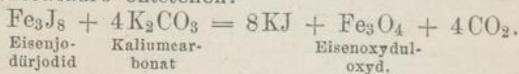
**Kaliumbromid, Bromkalium, KBr** (*Kalium bromatum*), kann durch Neutralisation von Kaliumhydrat (oder Kaliumcarbonat) mit Bromwasserstoffsäure erhalten werden. Gewöhnlich wird es aus Kaliumhydrat und Brom dargestellt. Man versetzt Kaliumhydrat mit Brom, so lange dieses noch entfärbt wird, dampft die Lösung ein und erhitzt den Rückstand mit Kohlenpulver zur Zerstörung des gleichzeitig gebildeten bromsauren Kaliums:



Das so dargestellte Bromkalium wird in Wasser gelöst und durch Verdunstenlassen des Wassers krystallisirt erhalten. Es stellt glasglänzende Würfel dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, in der Rothgluth (bei  $700^\circ$ ) schmelzen und wie das Chlorkalium in der Weissgluth sich verflüchtigen. Es findet in der Medicin (als Nervinum) und in der Photographie Anwendung.

**Kaliumjodid, Jodkalium, KJ** (*Kalium jodatum*), wird entweder durch Neutralisiren von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat mit Jodwasserstoffsäure erhalten, oder durch Eintragen von Jod in Kalilauge, bis diese schwach gelblich gefärbt ist, Abdampfen der Lösung bis zur Trockene, Glühen

des Rückstandes zur Zerstörung des gebildeten jodsauren Kaliums und Wiederauflösen desselben, also genau entsprechend der Darstellung des Bromkaliums. Es kann aber auch in der Weise erhalten werden, dass man durch Zusammenreiben von Jod und Eisenfeilspänen unter Wasser das sogenannte Eisenjodürjodid darstellt und dieses durch kohlenensaures Kalium zersetzt, wobei neben Jodkalium Eisenoxyduloxyd und Kohlensäure entstehen:



Das Kaliumjodid ist ein in weissen, meist undurchsichtigen Würfeln krystallisirendes Salz vom specifischen Gewicht 2.9, welches schmelzbar und flüchtig ist. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich (100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur ca. 130 Theile, bei 100° 200 Theile des Salzes), in Alkohol ist es ziemlich löslich (in 40 Theilen). Seine wässrige Lösung löst Jod in grossen Mengen auf, und es entsteht das beim Verdunsten der Lösung in langen, sehr zerfliesslichen, fast schwarzen Nadeln sich abscheidende Kaliumtrijodid  $\text{KJ}_3$ , welches bei 45° schmilzt und bei 100° in Jod und Kaliumjodid sich zersetzt. Das Jodkalium schmeckt scharf salzig. In der Dunkelrothgluth (bei 640°) schmilzt es. In der Medicin (es wirkt wie freies Jod, nur milder) und in der Photographie findet es ausgebreitete Anwendung.

In trockenem Zustande bleibt das Jodkalium an der Luft beliebig lange rein weiss, wenn es aber feucht ist, wird es von sich ausscheidendem Jod allmählig gelblich bis braun. Es wird nämlich (namentlich wenn es nicht ganz rein ist, etwas Jodnatrium enthält) durch die Kohlensäure der Luft in Carbonat und Jodwasserstoffsäure zersetzt, welche ihrerseits durch den Sauerstoff der Luft in Wasser und freies Jod oxydirt wird.

**Kaliumfluorid, Fluorkalium, KF**, wird durch Neutralisation von Kaliumcarbonat mit Fluorwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt in Würfeln und ist leicht löslich in Wasser. Seine wässrige Lösung greift Glas an.

Es giebt eine grosse Anzahl von Doppelverbindungen des Fluorkaliums, so: Fluorwasserstoffsäure-Fluorkalium,  $\text{HF.KF}$ , Borfluorkalium,  $\text{KF.BF}_3$ , welches in kleinen, in Wasser schwer löslichen Krystallen erhalten wird, und Kieselfluorkalium,  $2\text{KF.SiF}_4$ , welches als durchscheinender, gelatinöser Niederschlag erhalten

wird, wenn zu der Lösung eines Kaliumsalzes Kieselfluorwasserstoffsäure gesetzt wird. Es ist nämlich in kaltem Wasser sehr schwer löslich (in über 800 Theilen), leichter in heissem Wasser, aus welchem es in Octaëdern krystallisirt.

Die beiden letzteren Salze sind auch als Kaliumsalze der eigenthümlichen Säuren Borfluorwasserstoffsäure ( $\text{HBF}_4$ ) und Kieselfluorwasserstoffsäure ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) zu betrachten. Vergl. S. 156 und S. 172.

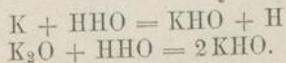
**Kaliumcyanid, Cyankalium, KCN oder KCy** (*Kalium cyanatum*), wird durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat mit Blausäure (S. 170) oder durch Schmelzen des gelben Blutlaugensalzes (siehe später unter Eisen) erhalten. Es ist eine weisse, in Würfeln krystallisirende, zerfliessliche, also in Wasser sehr leicht lösliche und in seiner Lösung allmählig sich zersetzende Substanz. Beim Schmelzen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in cyansaures Kalium. Ebenso vermag es vielen Metalloxyden in der Hitze den Sauerstoff zu entziehen und ist daher ein kräftiges Reductionsmittel. Es riecht stets nach Blausäure, weil es durch die Kohlensäure der Luft allmählig zersetzt wird. Es ist sehr giftig, findet aber jetzt vielfache Anwendung, namentlich zur galvanischen Vergoldung, Versilberung etc.

Mit Ausnahme des Cyankaliums, welches alkalisch reagirt, d. h. rothes Lakmuspapier blau färbt, sind die bisher beschriebenen Kaliumsalze neutral, d. h. ohne Einwirkung auf Lakmusfarbe.

Sauerstoffhaltige Verbindungen des Kaliums.

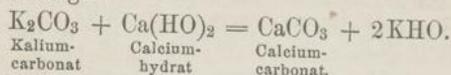
**Kaliumoxyd,  $\text{K}_2\text{O}$** , wird durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydrat mit Kalium erhalten und ist eine weisse, mit Wasser unter heftigster Reaction sich verbindende Masse. Es ist schwer rein zu erhalten. Beim Verbrennen des Kaliums an trockener Luft entsteht vorwiegend Kaliumtetroxyd  $\text{K}_2\text{O}_4$  als dunkelgelbes Pulver.

**Kaliumhydrat, Kali, Aetzkali, KHO** (*Kali causticum*), entsteht bei der Einwirkung von Kalium oder Kaliumoxyd auf Wasser:



Es wird dargestellt, indem man in eine heisse verdünnte Lösung von Kaliumcarbonat (1 Theil auf 12 Theile

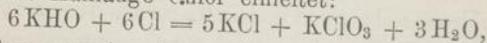
H<sub>2</sub>O) Calciumhydrat (gelöschten Kalk) einträgt, bis eine herausgenommene Probe der klaren Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren kein Aufbrausen, d. h. keine sich entwickelnde Kohlensäure zeigt:



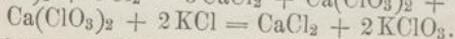
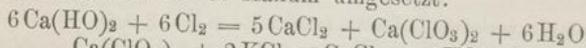
Das bei dieser Reaction entstehende Calciumcarbonat ist in Wasser ganz unlöslich, man hat daher nur nöthig, es absetzen zu lassen und die klare Flüssigkeit, eine Lösung des Kaliumhydrats (verdünnte Kalilauge) abzugiessen und bis zur Trockene einzudampfen.

Das Kaliumhydrat ist alsdann eine feste, weisse, strahlig krystallinische Masse, die in der Hitze leicht schmelzbar ist, an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Ebenso zieht es Kohlensäure aus der Luft an und verwandelt sich schliesslich in Carbonat. In Wasser löst es sich leicht und unter Erwärmung (Kalilauge), ebenso in Alkohol. Es fühlt sich fettig an und zerstört die Haut. Mit Säuren verbindet es sich unter bedeutender Temperaturerhöhung. Man benutzt es vielfach zur Absorption von Kohlensäure aus Gasgemengen. Es findet als Aetzmittel in der Medicin Anwendung (*lapis causticus*).

**Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat**, KClO<sub>3</sub> (*Kali chloricum*), wird dargestellt, indem man entweder in eine heisse, concentrirte Kalilauge Chlor einleitet:

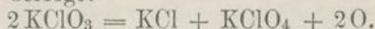


oder indem man in ein zu einem dünnen Brei angerührtes Gemenge von Calciumhydrat (Kalkmilch) und Chlorkalium Chlor einleitet. In letzterem Falle wird zuerst chlorsaures Calcium erzeugt und dieses durch das Chlorkalium in Chlorkalium und chlorsaures Kalium umgesetzt:

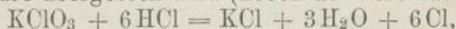


Das chlorsaure Kalium bildet kleine glänzende Blättchen oder Tafeln und schmeckt kühlend unangenehm. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 6 Theile, bei 100° 50 Theile des Salzes. Beim Erhitzen schmilzt es (bei 379°) und entlässt bald darauf (bei ca. 400°) einen Theil seines Sau-

erstoffs, indem es sich in Chlorkalium und überchlorsau-  
res Kalium zerlegt:



Noch stärker erhitzt, giebt es allen seinen Sauerstoff  
ab und verwandelt sich in Chlorkalium. Wegen der Leichtig-  
keit, mit welcher es seinen Sauerstoff abgiebt, ist es ein sehr  
kräftiges Oxydationsmittel; so entwickelt es Chlor, wenn es  
mit Salzsäure übergossen wird (neben der Verbindung  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ ):

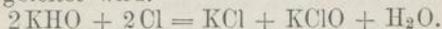


mit Schwefel und manchen Schwefelmetallen, namentlich  
Schwefelantimon, gemengt, zersetzt es sich beim Reiben oder  
Daraufschlagen unter heftiger Explosion. Es findet in der  
Feuerwerkerei vielfache Anwendung.

Die Zündmasse der schwedischen Streichhölzer besteht aus  
einem Gemenge von Kaliumchlorat und Schwefelantimon, welches  
an der mit rothem Phosphor bedeckten Reibfläche sich entzündet.

**Ueberschlorsaures Kalium, Kaliumhyperchlorat,  $\text{KClO}_4$ ,**  
entsteht durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium auf etwa  $400^\circ$  und  
kann von dem gleichzeitig gebildeten Chlorkalium durch Umkrystal-  
lisiren getrennt werden. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser (in  
ca. 70 Theilen) leichter in heissem (in 6 Theilen). Auf über  $400^\circ$  er-  
hitzt zersetzt es sich in Chlorkalium und Sauerstoff.

**Unterchlorigsaures Kalium, Kaliumhypochlorit,  $\text{KClO}$ ,** ent-  
steht neben Chlorkalium, wenn Chlor in kalte, verdünnte  
Kalilauge geleitet wird.



Es ist nur in wässriger Lösung bekannt. Es wirkt  
bleichend, besonders wenn durch Zusatz von Säure die unter-  
chlorige Säure in Freiheit gesetzt wird. Unter dem Namen  
*Eau de Javelle* kommt eine Lösung von Kaliumhypochlorit  
in den Handel, welche viel freie unterchlorige Säure enthält  
und als Bleichflüssigkeit dient.

**Bromsaures Kalium, Kaliumbromat,  $\text{KBrO}_3$ ,** erhalten durch  
Einwirkung von Brom auf Kalilauge, ist dem chlorsauren Kalium  
ähnlich. Auch das überbromsaure Kalium,  $\text{KBrO}_4$ , ist bekannt.

**Jodsaures Kalium, Kaliumjodat,  $\text{KJO}_3$ ,** wird durch Ein-  
wirkung von Jod auf Kaliumhydrat oder durch Erwärmen von Jod  
mit chlorsaurem Kalium erhalten:



(Das Jod verdrängt also das Chlor.)

Es bildet kleine, glasglänzende Krystalle, die in 13 Theilen  
Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich sind, beim Erhitzen  
ohne Uebergang in überjodsaures Kalium sich direct in Jodkalium

und Sauerstoff zerlegen und sehr giftig sind. Wird jodsaures Kalium in Kalilauge gelöst und Chlor durch die Lösung geleitet, so entsteht **Ueberjodsaures Kalium**,  $KJO_4$ , welches sehr schwer in Wasser löslich ist und in der Hitze sich leicht zersetzt.

**Schwefelsaures Kalium, Kaliumsulfat.**

1) Neutrales oder secundäres:  $K_2SO_4$  (*Kali sulfuricum*), kann durch Erhitzen von Kaliumchlorid mit Schwefelsäure dargestellt werden, wird aber gewöhnlich als Nebenproduct bei vielen chemischen Processen gewonnen. Es krystallisirt in harten, rhombischen Prismen, die bitter salzig schmecken, in der Rothgluth ohne Zersetzung schmelzen und auf Lakmus nicht reagiren. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 10 Theile, bei  $100^\circ$  16 Theile des Salzes. Es wird in der Medicin angewendet.

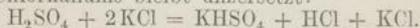
2) Saures oder primäres Kaliumsulfat,  $KHSO_4$ , wird durch Versetzen von Chlorkalium (oder von Salpeter) mit Schwefelsäure dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorkalium in der Weise vor sich, dass sich stets nur primäres Kaliumsulfat bildet:



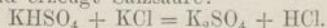
Selbst bei überschüssig zugesetztem Chlorkalium findet nur die Bildung des sauren Sulfats statt. Dagegen wirkt das saure Sulfat beim Erhitzen mit Chlorkalium auf das letztere ein, und es entsteht neben neutralem Sulfat Salzsäure:



Wenn daher zur Darstellung des neutralen Sulfats Schwefelsäure (ein Molecül) mit Chlorkalium (zwei Molecülen) erhitzt wird, so gehen eigentlich zwei aufeinander folgende Processe vor sich. In der ersten Phase bildet sich primäres Sulfat und Salzsäure, und die Hälfte des Chlorkaliums bleibt unzersetzt:

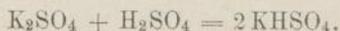


In der zweiten Phase der Reaction wirkt das saure Kaliumsulfat auf das noch unzersetzte Chlorkalium, verwandelt sich in neutrales Salz und erzeugt Salzsäure:



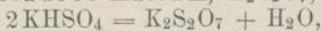
Wir werden bei dem Natriumsulfat dieselbe Wirkung wiederfinden.

Das saure Kaliumsulfat kann aber auch erhalten werden durch Versetzen des neutralen Kaliumsulfats mit Schwefelsäure:

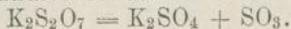


Es krystallisirt in tafelförmigen rhombischen Krystallen,

ist in Wasser leicht löslich, schmilzt bei etwa 200°, giebt über diese Temperatur hinaus erhitzt Wasser ab, indem es sich in pyroschwefelsaures Kalium,  $K_2S_2O_7$ , verwandelt:



und zersetzt sich endlich bei etwa 600° in Schwefelsäureanhydrid und neutrales Sulfat:



#### Schwefligsaures Kalium, Kaliumsulfid.

1) neutrales,  $K_2SO_3$ , wird durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Kaliumcarbonatlösung, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet, erhalten. Es ist leicht in Wasser löslich. Beim Erhitzen mit etwas Wasser zersetzt es sich in Kaliumsulfat, Schwefelkalium und Kaliumhydrat.

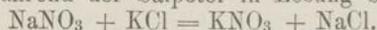
2) saures Kaliumsulfid,  $KHSO_3$ , wird durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Kaliumcarbonatlösung bis zur Sättigung, d. h. bis kein Schwefligsäuregas mehr absorbiert wird, erhalten. Es ist ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches nach Schwefligsäureanhydrid riecht.

**Salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat, Salpeter,  $KNO_3$**  (*Kali nitricum*), kommt in der Natur vor, meist in Verbindung mit Calciumnitrat. Bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe verwandelt sich der Stickstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen in Ammoniak. Sind jedoch starke Basen zugegen, oder Carbonate starker Basen, zu denen namentlich die Alkalien und alkalischen Erden gehören, so verbindet sich ein Theil des Stickstoffs mit dem Sauerstoff der Luft und bildet ein salpetersaures Salz. Darauf gründete sich eine Methode, den Salpeter darzustellen, welche bis vor kurzer Zeit noch allgemein in Gebrauch war.

Abfälle von thierischen Stoffen wurden mit Asche oder Kalk und Erde gemengt, in dünner Lage über den Boden ausgebreitet und von Zeit zu Zeit mit faulenden Flüssigkeiten (Harn, Jauche) übergossen. Nach mehreren Jahren waren diese Flächen (Salpeterplantagen) mit einer Auswitterung von Salpeter bedeckt, welche abgekratzt, mit Kaliumcarbonat (zur Umsetzung des Calciumnitrats) versetzt, ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht wurden. In warmen, feuchten Ländern findet dieser Salpeterbildungsprocess in kürzerer Zeit statt, und in Indien, auf Ceylon, bekleiden sich manche Höhlen, in denen die Excremente und Ueberreste kleiner Thiere sich befinden und verwesen, alljährlich mit einer Decke von Salpeter.

Jetzt stellt man allgemein den Salpeter aus dem Natriumnitrat (Chilisalpeter) und Chlorkalium dar. Beide werden in heiss gesättigter wässriger Lösung zusammenge-

bracht, wodurch sofort eine Ausscheidung von Kochsalz stattfindet, während der Salpeter in Lösung bleibt:



Diese Umsetzung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der vier Substanzen in heissem und kaltem Wasser. 100 Theile Wasser lösen nämlich

$\text{NaNO}_3$	bei 100°	ca. 200	Theile,	bei 0°	ca. 80	Theile
KCl	- - -	59	- - -	- - -	30	-
$\text{KNO}_3$	- - -	250	- - -	- - -	13	-
NaCl	- - -	39	- - -	- - -	36	-

Man ersieht sofort, dass, da das Kochsalz das in der Hitze am schwersten lösliche der vier Salze ist, die Abscheidung eines Theiles desselben erfolgen muss, wenn  $\text{NaNO}_3$  und KCl in heisser gesättigter Lösung zusammentreffen. Beim Abkühlen einer solchen Lösung jedoch wird fast alles in der Hitze gelöst gebliebene Kochsalz ebenfalls in Lösung bleiben, weil es in kaltem Wasser fast ebenso reichlich löslich ist, als in heissem, dagegen wird der in der Kälte schwer lösliche Salpeter sich ausscheiden. Auf diese Weise erhält man also reinen Salpeter.

Der Salpeter krystallisirt in säulenförmigen, längsgerichteten, sechsseitigen Prismen, schmeckt kühlend, schmilzt in der Hitze (bei 350°) und zersetzt sich in noch höherer Temperatur in salpetrigsaures Kalium und Sauerstoff. Er wirkt daher in der Hitze als kräftiges Oxydationsmittel und überträgt seinen Sauerstoff an fast alle Elemente. Er ist unlöslich in Alkohol.

Der Salpeter findet hauptsächlich zur Bereitung des Schiesspulvers, welches ein inniges Gemenge von Salpeter (75 Theilen), Schwefel (12 Theilen) und Kohle (13 Theilen) ist, Verwendung.

Bei der Verpuffung entsteht aus dem Schiesspulver eine Reihe gasförmiger Producte, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff, welche die grosse mechanische Leistung des Schiesspulvers ermöglichen. Neben den gasförmigen Producten entstehen noch feste: Kaliumsulfat, Kaliumsulfid, Kaliumcarbonat, unterschwefligsaures Kalium etc.

In der Medicin findet er als entzündungswidriges Mittel Anwendung.

**Salpetrigsaures Kalium, Kaliumnitrit,  $\text{KNO}_2$ ,** wird durch Zersetzung des Salpeters erhalten, indem derselbe entweder für sich erhitzt, oder mit zwei Theilen Blei zusammengesmolzen wird. Es ist ein in Wasser sehr leicht lösliches, an der Luft zerfliessliches Salz, das in Alkohol unlöslich ist.

**Phosphorsaures Kalium, Kaliumphosphat.**

1) primäres oder zweifach saures,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , wird durch Versetzen von kohlensaurem Kalium mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure erhalten und ist ein sehr leicht lösliches, sauer reagirendes Salz.

2) secundäres oder einfach saures,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist wegen der Schwierigkeit, mit welcher es krystallisirt, schwer in reinem Zustande darzustellen.

3) tertiäres oder neutrales,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , wird durch Glühen von Kaliumcarbonat mit Phosphorsäure erhalten und ist ein leicht lösliches Salz.

**Pyrophosphorsaures Kalium,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$** , entsteht durch Erhitzen des secundären Kaliumphosphats und ist ein weisses, leicht lösliches Salz. Auch ein saures Kaliumpyrophosphat,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , ist bekannt.

**Metaphosphorsaures Kalium,  $\text{KPO}_3$** , entsteht durch Glühen des primären Kaliumphosphats und ist ein in Wasser wenig lösliches Salz.

**Arsensaures Kalium.** Sowohl das primäre ( $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ), als das secundäre ( $\text{K}_2\text{HAsO}_4$ ), als das tertiäre ( $\text{K}_3\text{AsO}_4$ ) Arseniat ist bekannt.

**Metantimonsaures Kalium,  $\text{KSbO}_3$** , entsteht durch Zusammenschmelzen von Antimon mit Salpeter und Auslaugen mit kaltem Wasser. Durch Zusammenschmelzen von Antimonsäure mit überschüssigem Kaliumhydrat entsteht Pyroantimonsaures Kalium,  $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , welches durch Kochen mit Wasser in das secundäre Salz,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , übergeht.

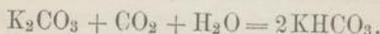
**Borsaures Kalium,  $\text{KBO}_3$** , entsteht durch Zusammenschmelzen von Borsäureanhydrid mit Kaliumcarbonat und ist in Wasser schwer löslich. Wird eine Lösung von Borsäure mit Kalilauge gekocht, so entsteht das alkalisch reagirende, leicht lösliche Salz,  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ , welches dem Borax (s. bei Natriumverb.) entspricht.

**Kohlensaures Kalium, Kaliumcarbonat:**

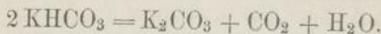
1) secundäres oder neutrales,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , (*Kali carbonicum*). Die Pflanzenaschen, d. h. der beim Verbrennen der Pflanzen an der Luft bleibende Rückstand, enthalten zum wesentlichen Theile Kaliumcarbonat, welches, verunreinigt mit Natriumcarbonat und Kalium- und Natriumsulfat, durch Auslaugen der Asche und Verdampfen des Wassers erhalten werden kann. Ein auf diese Weise dargestelltes, unreines Kaliumcarbonat heisst Pottasche. Die Pottasche kann durch Auslaugen mit wenig kaltem Wasser, Filtriren und Eindampfen der Lösung von dem grössten Theil der Beimengungen befreit werden und heisst dann gereinigte Pottasche. Ganz rein lässt sich jedoch das Kalium-

carbonat auf diesem Wege nicht erhalten. Dagegen erhält man es rein durch Glühen des sogenannten Weinstens, einer organischen Kaliumverbindung, an der Luft und aus dem primären Kaliumcarbonat. Es kann auch aus dem Kaliumsulfat nach einer beim Natriumcarbonat näher beschriebenen Methode dargestellt werden. Das Kaliumcarbonat ist ein weisses, in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol aber nicht lösliches Salz, welches an der Luft zerfliesst und auch aus Wasser krystallisirt erhalten werden kann, dann aber  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser besitzt. In hoher Temperatur schmilzt es ohne Zersetzung. Durch Säuren wird es leicht unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Es reagirt stark alkalisch.

2) primäres oder saures Kaliumcarbonat,  $\text{KHCO}_3$  (*Kali bicarbonicum*), entsteht, wenn über das neutrale Kaliumcarbonat Kohlensäure geleitet wird.



Es krystallisirt in säulenförmigen Prismen, ist in  $3\frac{1}{2}$  Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich, zersetzt sich aber schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung in neutrales Carbonat und freie Kohlensäure:

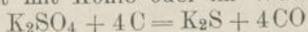


**Kieselsaures Kalium, Kaliumsilicat, Kaliumwasserglas,** entsteht durch Zusammenschmelzen von Kieselsäureanhydrid mit Pottasche, oder durch Auflösen von Kieselsäureanhydrid in Kalilauge. Es ist eine durchsichtige, amorphe Masse, die sich beim Kochen mit Wasser allmählig löst, aber nicht krystallisirt erhalten werden kann. Die wässerige Lösung des Kaliumsilicats trocknet an der Luft zu einer glänzenden, nach kurzer Zeit matt werdenden Masse ein. Es wird zuweilen als Ueberzug über Gewebe benutzt, um deren Leichtentzündlichkeit zu verhindern. Ebenso findet es in der Kattundruckerei, zur Fixirung der Farben, endlich in der Seifensiederei Verwendung.

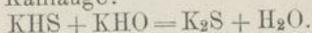
**Zinnsaures Kalium, Kaliumstannat,  $\text{K}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,** entsteht durch Zusammenschmelzen von Zinnsäureanhydrid mit Kaliumhydrat. Es ist ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz.

## Schwefelverbindungen.

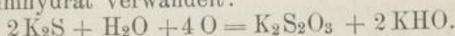
**Kaliumsulfid, Schwefelkalium,  $K_2S$ ,** entsteht durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle oder im Wasserstoffstrom:



Endlich erhält man es auch durch Versetzen des Kaliumsulfhydrats mit Kalilauge:



Es stellt eine in Wasser sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Masse dar, welche aus der Luft Sauerstoff absorbiert und sich in unterschwefligsaures Kalium,  $K_2S_2O_3$ , und Kaliumhydrat verwandelt:



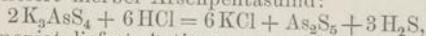
Durch Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt.

**Kaliumsulfhydrat, KHS,** entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilauge bis zur Sättigung. Es ist eine farblose, an der Luft zerfliessliche, alkalisch reagierende Masse, die beim Kochen mit Wasser Schwefelwasserstoff entwickelt.

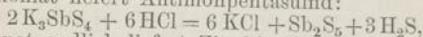
Wird Kaliumsulfid in Lösung mit Schwefelblumen gekocht, so löst sich der Schwefel, und es entstehen die sogenannten Kaliumpolysulfide, von denen Kaliumtrisulfid,  $K_2S_3$ , Kaliumtetrasulfid,  $K_2S_4$ , und Kaliumpentasulfid,  $K_2S_5$ , bekannt sind. Beim Schmelzen von Schwefel mit Pottasche entsteht unter Kohlensäureentwicklung eine beim Erkalten zu einer leberbraunen Masse erstarrende dunkle Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Kaliumpolysulfiden und Kaliumsulfat ist und Schwefel-leber heisst. Diese, *Kalium sulfuratum*, oder *Hepar sulfuris* genannte Masse ist in Wasser leicht und vollständig löslich, sehr hygroscopisch, so dass sie an der Luft schnell feucht wird und zerfließt, riecht nach Schwefelwasserstoff und wird durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von feinvertheiltem Schwefel (Schwefelmilch) zersetzt.

Das Kaliumsulfid löst bekanntlich die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns. Dabei entstehen die Sulfosalze dieser drei Elemente mit Kalium:

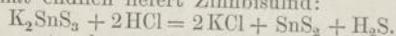
Kaliumsulfarseniat,  $K_3AsS_4$ , Kaliumsulfantimoniat,  $K_3SbS_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$ , und Kaliumsulfostannat,  $K_2SnS_3$ , entstehen durch Auflösen des Arsentrisulfids,  $As_2S_3$ , unter Zusatz von Schwefel, des Antimonpentasulfids,  $Sb_2S_5$ , und des Zinnsulfids,  $SnS_2$ , in Kaliumsulfidlösung. Sie sind alle in Wasser leicht löslich und werden durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Das Sulfarseniat liefert hierbei Arsenpentasulfid:



das Sulfantimoniat liefert Antimonpentasulfid:



das Sulfostannat endlich liefert Zinnbisulfid:



Leitet man trockenes Ammoniakgas über geschmolzenes Kalium, so entsteht Kaliumamid,  $KH_2N$ , welches durch Wasser in Kaliumhydrat und Ammoniak zersetzt wird. Bei Luftabschluss gegläht zersetzt es sich in Stickstoffkalium,  $K_3N$ , und Ammoniak.

Werden Phosphor oder Arsen oder Antimon oder Wismuth mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sie sich damit unter Feuererscheinung. Alle diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt.

Die Kaliumverbindungen, welche fast sämmtlich in Wasser leicht löslich sind (s. später), werden am leichtesten daran erkannt, dass sie, wenn eine geringe Menge am Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht wird, die Flamme violett färben.

### Natrium Na.

Atomgewicht 23. Moleculargewicht unbekannt.

Das Natrium kommt ebenso wie das Kalium nur in Verbindungen vor und ist ausserordentlich verbreitet. Als Chlorid ist es im Meerwasser enthalten und beträgt mehr als 2,5 Proc. der gesammten Wassermasse; ferner ist es im Ackerboden enthalten und kommt deshalb im Pflanzen- und Thierreich vor. Aber auch in mächtigen Ablagerungen, so als Steinsalz (Natriumchlorid), als Chilisalpeter (Natriumnitrat) findet es sich und ist endlich in vielen Mineralien (als Silicat) wesentlicher Bestandtheil.

Die Darstellung des Natriums geschieht in derselben Weise wie die des Kaliums. Ein inniges Gemenge von Natriumcarbonat mit Kohle wird zur Weissgluth erhitzt,

wobei das Natriummetall destillirt und unter Steinöl aufgefangen wird. Nur ist die Darstellung des Natriums leichter und bequemer, als die des Kaliums.

In seinen Eigenschaften gleicht es dem Kalium ausserordentlich, ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, schmilzt bei  $95.6^{\circ}$ , hat das specifische Gewicht 0.97 und ist bei hoher Temperatur flüchtig. Es oxydirt sich schnell an der Luft, aber weniger energisch als das Kalium, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit gelber Flamme, zersetzt das Wasser mit Heftigkeit, jedoch ist die durch die Reaction erzeugte Hitze nicht hoch genug, um den Wasserstoff und das Natrium zu entzünden, weil durch das heftige Rotiren des Natriums ein Theil der Reactionswärme verbraucht wird. Wird diese Rotation dadurch verhindert, dass man statt des Wassers Gummischleim anwendet, oder dass man ein Stückchen Fließpapier unter das Natrium bringt, oder wird warmes Wasser angewendet, so entzündet sich das Natrium und dann auch der Wasserstoff, und beide verbrennen mit gelber Flamme.

#### Halogenverbindungen des Natriums.

**Natriumchlorid, Chlornatrium, NaCl** (*Natrium chloratum*), Kochsalz. Das Kochsalz kommt in unermesslichen Mengen in der Natur vor. In mächtigen Lagern, als Steinsalz, findet es sich an vielen Orten der Erde (Stassfurth bei Magdeburg, Wieliczka in Galizien, Cordona in Catalonien, Northwich in England etc.) Noch weit mehr ist es in Wasser gelöst auf der Erde verbreitet, 1) im Meerwasser, in welchem es zu ca. 2.6 Proc. enthalten ist, und 2) in einer grossen Anzahl von sogenannten Salz- oder Soolquellen, die mehr oder weniger mit Kochsalz gesättigt sind. Diese Quellen haben auf ihrem Wege zur Erdoberfläche ein Steinsalzlager berührt und dort Kochsalz aufgelöst. Das Kochsalz ist ausserdem in dem Organismus der Pflanzen und Thiere enthalten und spielt bei der Ernährung der letzteren eine wichtige Rolle.

Seine Gewinnung geschieht auf folgende Weise:

1) Aus Steinsalz. Wo dieses rein von fremden Beimengungen (Thon, Gips etc.) vorkommt, wird es, nachdem es bergmännisch gefördert worden ist zermahlen und ist alsdann zum Gebrauch ge-

eignet. Ist es dagegen nicht frei von jenen Beimengungen, so wird es meist auf seiner Lagerstätte durch Wasser ausgelaugt und die Lösung (Salzsoole) an die Erdoberfläche gehoben und eingedampft, so dass das Kochsalz daraus auskrystallisirt.

2) Aus seiner Lösung. Alsdann hat man zu unterscheiden, ob es als gesättigte Lösung vorkommt oder nicht. In ersterem Falle wird die Lösung sofort durch Feuer eingedampft, im anderen Falle, wie beim Meerwasser, bei sehr vielen Soolquellen, zuerst concentrirt und dann erst durch Feuer eingedampft. Die Concentration geschieht je nach den Umständen verschieden. In unseren Gegenden (in Mitteleuropa) lässt man die Salzsoole zwei- bis dreimal in feinsten Tröpfchen an Wänden, welche aus übereinanderliegenden Schlehndornbündeln bestehen, herunterfliessen, wobei nicht nur sehr viel Wasser verdunstet, sondern auch die Vereinigung durch manche schwerlösliche Salze, welche an den Dornen sich absetzen und Dornstein heissen, beseitigt wird. Diese Concentration heisst das Gradiren der Soole, und die aus Dornwänden bestehenden Gebäude, die zuweilen viele Tausend Fuss lang sind, Gradirhäuser. In Spanien und Portugal, wo das Meerwasser als Material für Kochsalzgewinnung benutzt wird, lässt man zur Zeit der Fluth das Meerwasser durch Schleusen in ein grosses Reservoir fliessen, und von dort in eine Reihe grosser flacher Bassins (Salzgärten), wo es längere Zeit ruhig stehen bleibt und durch die Sonnenwärme verdunstet. Diese Bereitungsweise geschieht natürlich vorzüglich in den heissen Monaten des Jahres. In Nordsibirien endlich lässt man ebenfalls das Meerwasser in Salzgärten fliessen, aber ausfrieren. Wenn nämlich eine verdünnte Salzlösung zum Theil gefriert, so besteht das gebildete Eis aus reinem Wasser und alles Salz bleibt in dem ungefrorenen, flüssigen Antheile der Lösung. Es wird daher auf diese Weise nach mehrmaliger partieller Gefrierung das Meerwasser soweit concentrirt, dass es mittelst Brennmaterials verdampft werden kann, siedewürdig ist. Diese Operation geschieht nur in den Wintermonaten. Wenn die Concentration weit genug vorgeschritten ist (ca. 20 Theile NaCl auf 100 H<sub>2</sub>O), dann wird die Lösung in flachen Pfannen durch Erhitzen eingedampft.

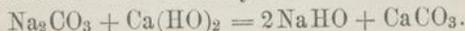
Das Chlornatrium bildet grosse wasserhelle Würfel. Das durch Eindampfen erhaltene bildet kleinere Würfel, die sich mit den Kanten so zusammenlagern, dass hohle vierseitige Pyramiden entstehen. Es ist in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem, 100 Theile Wasser lösen bei 0° 35.5 Theile, bei 100° 39 Theile Salz auf. Eine gesättigte Kochsalzlösung enthält daher in 100 Theilen etwa 26.5 Theile Kochsalz. In Alkohol ist es unlöslich. Unter — 10° krystallisirt es mit 2 Mol. Krystallwasser in Tafeln, aber diese zersetzen sich schon bei 0° in würfelförmige

wasserfreie Krystalle und in Wasser. Das specifische Gewicht des festen Salzes ist 2.13. Es schmilzt in der Rothgluth (bei 770°) und verflüchtigt sich in der Weissgluth ohne Zersetzung. Das gewöhnliche Kochsalz ist meist nicht ganz rein, sondern enthält geringe Mengen von Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat etc. Ein solches Salz wird an der Luft etwas feucht. Seine Anwendung ist als Speisesalz und als Viehsalz bekannt. Ausserdem werden jedoch ungeheure Mengen zur Darstellung anderer Natriumverbindungen in den Gewerben verwendet.

Natriumbromid, NaBr, und Natriumjodid, NaJ, krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O, über 40° wasserfrei und sind dann den entsprechenden Kaliumverbindungen ähnlich. Natriumfluorid, NaF, krystallisirt ohne Krystallwasser in Würfeln.

#### Sauerstoffhaltige Verbindungen.

**Natriumhydrat**, Aetznatron, NaHO, wird wie das Kaliumhydrat durch Kochen einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat mit Calciumhydrat erhalten:



Im Grossen gewinnt man es bei der Darstellung der Soda (s. daselbst), wenn eine grössere Menge Kohle zur Operation angewendet wird. Es gleicht dem Kaliumhydrat vollkommen, ist eine feste, weisse, strahlig krystallinische Masse, die schmelzbar ist, sich fettig anfühlt und in Wasser sich leicht und unter Erwärmung löst. Diese Lösung heisst Natronlauge. An der Luft zerfliesst es nicht vollständig, sondern wird nur feucht und überzieht sich mit einer Schicht von Natriumcarbonat.

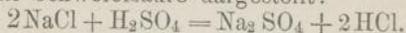
Chlorsaures Natrium, NaClO<sub>3</sub>, ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser schwer zu erhalten, ebenso überchlorsaures Natrium, NaClO<sub>4</sub>. Das unterchlorigsaure Natrium, NaClO, welches nur in wässriger Lösung bekannt ist, wird durch Einleiten von Chlor in kalte, verdünnte Natronlauge erhalten.

Jodsaures Natrium, NaJO<sub>3</sub>, wird erhalten, wenn Jod in Natronlauge gelöst und durch diese Lösung Chlor geleitet wird.

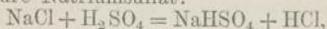
Ueberjodsaures Natrium, NaJO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O, wird aus einem anderen, schwer löslichen Salz (Na<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 3H<sub>2</sub>O), durch Auflösen desselben in verdünnter Salpetersäure erhalten.

**Schwefelsaures Natrium, Natriumsulfat:**

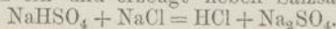
1) neutrales oder secundäres Sulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  (*Natrum sulfuricum*), Glaubersalz. Das Natriumsulfat kommt mit und ohne Krystallwasser in der Natur vor und findet sich auch aufgelöst in vielen Mineralwässern. Es wird in grossen Mengen aus dem Kochsalz durch Erhitzen desselben mit Schwefelsäure dargestellt:



Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz entsteht in der Kälte das saure Natriumsulfat:



und dieses saure Natriumsulfat wirkt in der Hitze auf ein zweites Molecül Kochsalz ein und erzeugt neben Salzsäure das neutrale Sulfat:



Das Natriumsulfat krystallisirt bei gew. Temp. in grossen, farblosen, säulenförmigen Krystallen mit 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt bei  $33^\circ$  in seinem Krystallwasser, verliert höher erhitzt nach und nach sein Krystallwasser und wird wieder fest, um erst in sehr hoher Temperatur, bei heller Rothgluth ( $870^\circ$ ), abermals zu schmelzen. 100 Theile Wasser lösen bei  $0^\circ$  12 Theile, bei  $18^\circ$  48 Theile und bei  $33^\circ$  322 Theile des Salzes, bei  $50^\circ$  werden nur 263 Theile, und bei  $100^\circ$  nur 238 Theile gelöst. Oder 100 Theile gesättigter Glaubersalzlösung enthalten bei  $33^\circ$  50 Theile, bei  $40^\circ$  47 Theile und bei  $100^\circ$  42.6 Theile wasserfreien Sulfats. Diese auffallende Erscheinung, dass die Löslichkeit des Glaubersalzes bis zu einer bestimmten Temperatur ( $33^\circ$ ) schnell wächst, von da ab aber mit zunehmender Temperatur abnimmt, erklärt sich aus der Thatsache, dass über  $33^\circ$  selbst in wässriger Lösung das wasserhaltige Sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) in wasserfreies ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) übergeht, dass dieser Uebergang allmählig geschieht, und dass das wasserfreie Salz bei weitem weniger löslich ist als das wasserhaltige. Eine bei  $33^\circ$  gesättigte Lösung trübt sich also durch ausgeschiedenes Salz beim weiteren Erwärmen. Das über  $33^\circ$  abgeschiedene Sulfat ist in der That wasserfrei und krystallisirt in rhombischen Octaëdern.

Das Glaubersalz zeigt noch eine andere auffallende Erscheinung. Stellt man bei  $33^\circ$  eine gesättigte Lösung her und lässt dieselbe ruhig erkalten, so krystallisirt meist keine Spur des Salzes aus, obwohl bei gewöhnlicher Temperatur die Löslichkeit desselben bedeutend geringer ist. Rührt

man jedoch mit einem scharfen eckigen Körper in der Lösung herum, oder wirft man in die Lösung einen wenn auch noch so kleinen Glaubersalzkrystall, so wird die ganze Masse plötzlich fest, kommt zur Krystallisation und erwärmt sich dabei bis auf 33°. Das Glaubersalz bildet, wie man sagt, übersättigte Lösungen.

Das Glaubersalz verliert beim Liegen an der Luft einen Theil seines Krystallwassers und wird matt und undurchsichtig, es verwittert.

Es findet in der Medicin (als Abführungsmittel) und in den Gewerben (zur Darstellung der Soda, zur Glasbereitung etc.) vielfache Anwendung.

2) primäres oder saures Natriumsulfat,  $\text{NaHSO}_4$ , entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz in der Kälte oder durch Versetzen des neutralen Sulfats mit Schwefelsäure. Krystallisirt über 50° wasserfrei, bei gew. Temp. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und ist dem entsprechenden Kaliumsulfat durchaus ähnlich in seinem Verhalten (s. S. 202).

Auch ein Kaliumnatriumsulfat,  $\text{KNaSO}_4$ , ist bekannt.

#### Schwefligsaures Natrium, Natriumsulfit:

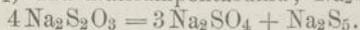
1) secundäres oder neutrales Sulfit,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (*Natrum sulfurosum*). entsteht durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung, krystallisirt in höherer Temperatur wasserfrei, bei gewöhnlicher Temp. mit 7 $\text{H}_2\text{O}$ , und ist in Wasser leicht löslich.

2) primäres oder saures Sulfit,  $\text{NaHSO}_3$ , entsteht durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die Lösung des secundären Natriumsulfits, oder in Natronlauge bis zur Sättigung. Es giebt an der Luft leicht Schwefligsäureanhydrid ab und oxydirt sich durch den Sauerstoff derselben leicht zu Natriumsulfat.

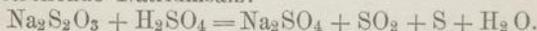
Hydroschwefligsaures Natrium  $\text{NaHSO}_2$ , welches als starkes Reductionsmittel (in der Färberei und zu analytischen Zwecken) benutzt wird, entsteht auf Zusatz von Zink zu einer sauren Lösung von Natriumsulfit und bildet feine Nadeln, die mit grosser Begierde Sauerstoff absorbiren.

Unterschwefligsaures Natrium, Natriumhyposulfit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , richtiger Thioschwefelsaures Natrium, (*Natrum subsulfurosum*), entsteht beim Kochen von neutralem schweflig-

sauren Natrium mit Schwefelblumen und wird im Grossen aus den Sodarückständen gewonnen. Es krystallisirt bei gew. Temp. mit 5 Mol.  $H_2O$  in grossen, farblosen, leicht löslichen, an der Luft etwas zerfliesslichen Krystallen, schmilzt bei  $56^\circ$  in seinem Krystallwasser, verliert, bis  $100^\circ$  erhitzt, dasselbe vollständig und zersetzt sich schliesslich zu Natriumsulfat,  $Na_2SO_4$ , und Natriumpentasulfid,  $Na_2S_5$ :



Seine wässerige Lösung zersetzt sich auf Zusatz von Säuren unter Schwefelabscheidung in Schwefligsäureanhydrid und das betreffende Natriumsalz:



Es bildet leicht übersättigte Lösungen. Auch ist es ein starkes Reduktionsmittel, weil es sich leicht oxydirt. So werden Chlor, Brom und Jod durch eine Lösung des Natriumhyposulfits in ihre Wasserstoffverbindungen übergeführt. Es findet deshalb Verwendung, um bei mit Chlor gebleichten Stoffen alles Chlor aus dem Gewebe zu entfernen und heisst daher Antichlor. Es löst Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Leichtigkeit auf und findet deshalb in der Photographie Verwendung. In der Medicin wird es wegen seiner reducirenden Kraft angewendet. Es verhindert nämlich die Fäulniss.

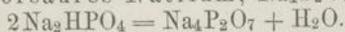
**Salpetersaures Natrium, Natriumnitrat,  $NaNO_3$  (*Natrum nitricum*), Chilisalpeter.** Das Natriumnitrat kommt in Peru in mächtigen Lagern vor, ist leichter löslich als der Salpeter (es löst sich bei gew. Temp. in dem gleichen Gewicht Wasser), schmilzt bei  $330^\circ$  und krystallisirt in würfelförmlichen Rhomboëdern. Es wird an der Luft feucht und ist deshalb für die Bereitung von Schiesspulver nicht anzuwenden. In seinen übrigen Eigenschaften (als stark oxydirendes Agens in der Hitze) gleicht es dem Salpeter. Für sich erhitzt, verliert es Sauerstoff und verwandelt sich in das salpetrigsaure Natrium,  $NaNO_2$ , welches dem salpetrigsauren Kalium in jeder Beziehung gleicht. Der Chilisalpeter findet vielfältige Anwendung. So dient er zur Bereitung der Salpetersäure, des Salpeters, als Düngemittel etc.

**Phosphorsaures Natrium, Natriumphosphat.** Wenn man Phosphorsäure mit einer Lösung von Natriumcarbonat bis zur eben beginnenden alkalischen Reaction versetzt, so entsteht (unter Entweichen von Kohlensäure) das secundäre

Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Wird dieses mit Natronlauge versetzt und eingedampft, so erhält man

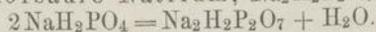
1) tertiäres oder neutrales Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , welches mit  $12\text{H}_2\text{O}$  in sechsseitigen Prismen krystallisirt, bei  $77^\circ$  in seinem Krystallwasser schmilzt, in 2 Theilen Wasser bei gew. Temp. sich löst, stark alkalisch reagirt, in Lösung an der Luft Kohlensäure anzieht und sich in das secundäre Phosphat verwandelt. Durch Glühhitze wird es weiter nicht verändert, als dass es nach Verlust seines Krystallwassers zu einem Glase schmilzt.

2) secundäres oder einfach saures Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (*Natrum phosphoricum*). Dieses Salz ist das beständigste der drei Phosphate und wird im Grossen durch Neutralisiren der direct aus der Knochenasche durch Versetzen derselben mit Schwefelsäure erhaltenen Phosphorsäure mit Natriumcarbonat dargestellt. Es krystallisirt gleichfalls mit  $12\text{H}_2\text{O}$  und bildet dann säulenförmige, an der Luft verwitternde, farblose Krystalle von kühlend salzigem Geschmack. Es reagirt schwach alkalisch, absorbirt, ohne sich dadurch zu verändern, viel Kohlensäure und ist in 7 Theilen kalten, in  $\frac{2}{5}$  Theilen heissen Wassers löslich. Beim Erhitzen verliert es gegen  $300^\circ$  sein Krystallwasser, in der Rothgluth giebt es jedoch noch sein H mit der entsprechenden Menge Sauerstoff ( $\frac{1}{2}$  Atom) als Wasser ab und verwandelt sich in pyrophosphorsaures Natrium,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ :

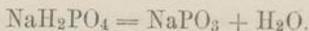


Aus Lösungen, die über  $30^\circ$  warm sind, krystallisirt es mit  $7\text{H}_2\text{O}$ , und bildet an der Luft nicht verwitternde Krystalle.

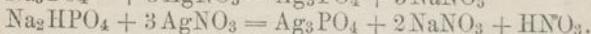
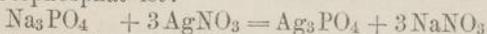
3) primäres oder zweifach saures Natriumphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , wird aus dem secundären Salz durch Zusatz von Phosphorsäure erhalten, krystallisirt mit  $4\text{H}_2\text{O}$  in rhombischen Säulen, die in Wasser leicht löslich sind. Es reagirt sauer. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  verliert es sein Krystallwasser, höher erhitzt verliert es bei ca.  $200^\circ$  noch ein H mit  $\frac{1}{2}$  O und verwandelt sich in das secundäre pyrophosphorsaure Natrium,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ :



endlich bei ca.  $240^\circ$  giebt es das letzte H mit  $\frac{1}{2}$  O ab, wodurch es in das metaphosphorsaure Natrium,  $\text{NaPO}_3$ , übergeht:

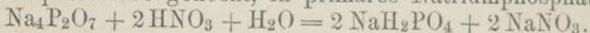


Die zwei ersten Phosphate erzeugen mit einer Lösung von Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$ , eine gelbe Fällung, welche das tertiäre Silberphosphat ist:

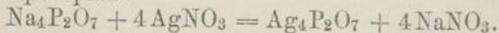


Das secundäre Natriumphosphat erzeugt demnach gleichzeitig freie Salpetersäure, es wird daher die Flüssigkeit nach der Reaction sauer reagieren.

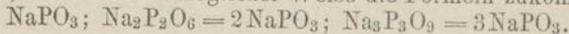
**Pyrophosphorsaures Natrium, Natriumpyrophosphat**, neutrales,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (*Natrum pyrophosphoricum*), entsteht durch Glühen des secundären Natriumphosphats, krystallisirt aus wässriger Lösung mit  $10\text{H}_2\text{O}$  in farblosen, säulenförmigen, nicht verwitternden Krystallen, die in 12 Theilen kalten, in einem Theile heissen Wassers zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich sind. Durch Kochen mit Wasser wird es nicht verändert, dagegen verwandelt es sich, mit Salpetersäure gekocht, in primäres Natriumphosphat:



Mit Silbernitratlösung erzeugt es eine weisse Fällung von Silberpyrophosphat:



**Metaphosphorsaures Natrium, Natriummetaphosphat**,  $\text{NaPO}_3$ , entsteht durch Erhitzen des primären Natriumphosphats. Je nach der Temperatur, welcher das Phosphat ausgesetzt worden ist, entstehen Metaphosphate von verschiedenen Eigenschaften. So erzeugt auf  $300^\circ$  erhitztes primäres Natriumphosphat ein in Wasser unlösliches, pulverförmiges Natriumphosphat. Zur Rothgluth erhitztes und daher geschmolzenes  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  giebt ein durchsichtiges, glasartiges Natriummetaphosphat, welches an der Luft zerfliesst und in Wasser sehr leicht löslich ist. Endlich erhält man, wenn man das so hoch erhitzte  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  sehr langsam erkalten lässt und dann mit Wasser auszieht, ein in Prismen krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung  $\text{NaPO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Diese Verschiedenheiten beruhen wahrscheinlich auf der verschiedenen Moleculargrösse der Salze, so dass ihnen möglicher Weise die Formeln zukommen:



**Arsensaures Natrium.** Das tertiäre Salz,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , ist in Wasser leicht löslich, das secundäre,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ , entspricht

ganz dem gewöhnlichen phosphorsauren Natrium, krystallisirt wie dieses mit  $12\text{H}_2\text{O}$ , welche es bei gelindem Erwärmen abgibt, und verwandelt sich in Glühhitze in das pyroarsensaure Natrium,  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ . Das primäre Salz,  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ , krystallisirt mit einem  $\text{H}_2\text{O}$  und ist in Wasser leicht löslich.

Von antimonsauren Natriumverbindungen ist nur das secundäre pyroantimonsaure Salz,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ , zu erwähnen, welches in kaltem Wasser ganz unlöslich ist und auf Zusatz der Lösung des entsprechenden Kaliumsalzes zu irgend einer Natriumsalzlösung als körnig krystallinischer Niederschlag erhalten wird.

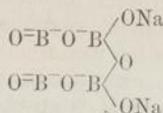
**Borsaures Natrium.** In verschiedenen Seen Asiens kommt ein Natriumborat vor, welches früher unrein unter dem Namen Tinkal nach Europa eingeführt, durch Umkrystallisiren gereinigt und unter dem Namen Borax in den Handel kam. Der Borax hat die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Jetzt, wo die freie Borsäure in den Maremmen Toscanas gewonnen wird, stellt man dies Salz durch Kochen von Borsäure mit Natriumcarbonat dar. Der Borax krystallisirt in farblosen, monosymmetrischen, an der Luft verwitternden Prismen, die sich in 14 Theilen kalten,  $\frac{1}{2}$  Theile heißen Wassers zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösen. Lässt man den Borax aus einer über  $60^\circ$  warmen Lösung krystallisiren, so schießt er in regulären Octaëdern an, welche 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten (octaëdrischer Borax). Beim Erhitzen verliert der Borax unter starkem Aufblähen sein Krystallwasser und verwandelt sich in eine schwammige weisse Masse (gebrannter Borax), welche in der Rothgluth schmilzt und beim Erkalten zu einer durchsichtigen glasartigen Masse erstarrt (Boraxglas).

Der Borax besitzt die Eigenschaft, in geschmolzenem Zustande Metalloxyde aufzulösen, weshalb er sowohl in den Gewerben (zum Löthen, um eine blanke, metallische Oberfläche zu erzeugen), als auch in der Chemie zur Erkennung mancher Metalle vielfache Anwendung erleidet.

Es sind nämlich viele Metalloxyde im Stande, das Boraxglas eigenthümlich zu färben, z. B. Kobaltoxyd blau.

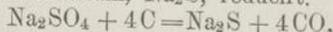
Der Borax ist ein schönes Beispiel für das Salz einer anhydri-schen Säure. Die normale Borsäure  $\text{H}_3\text{BO}_3$  geht durch Wasserverlust in  $\text{HBO}_2$ , dann  $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_3\text{B}_4\text{O}_7$  über, oder die anhydri-schen Borsäuren haben die allgemeine Zusammensetzung:  $2\text{HBO}_2 + x\text{B}_2\text{O}_3$ ,

wo x jede beliebige ganze Zahl bezeichnen kann. Die Constitution des Borax ist:

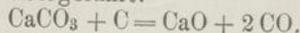


### Kohlensaures Natrium, Natriumcarbonat:

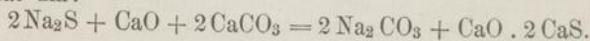
1) secundäres oder neutrales Carbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (*Natrum carbonicum*) ist in den Aschen vieler Seepflanzen und solcher, welche auf salzigem Boden gedeihen (Salicornia-Arten) enthalten. Ferner wittert es in manchen Gegenden aus der Erde aus, so in Ungarn bei Szegedin, und heisst Szek, in Afrika bei Fezzan, und heisst Trona, endlich in Südamerika (in Venezuela) und heisst Urao. Hauptsächlich aber wird es künstlich aus Kochsalz dargestellt und heisst Soda. Man verwandelt das Kochsalz durch Schwefelsäure in neutrales Natriumsulfat, vermischt dieses mit Calciumcarbonat und Kohle und schmelzt das Gemenge bei heller Rothgluth zusammen. Durch die Kohle wird das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium,  $\text{Na}_2\text{S}$ , reducirt:



zugleich wird jedoch auch ein Theil des Calciumcarbonats in Calciumoxyd übergeführt:



Das Schmelzproduct, eine graubraune, grossblasige Masse, wird noch glühend aus dem Ofen gezogen, erkalten gelassen und dann mit Wasser bei etwa  $40-50^\circ$  ausgezogen. Durch die Behandlung mit Wasser setzt sich das Gemenge, welches also hauptsächlich aus Schwefelnatrium, Calciumoxyd und unverändertem Calciumcarbonat besteht, in ganz unlösliches Calciumoxysulfid  $\text{CaO} \cdot 2\text{CaS}$ , und in lösliches Natriumcarbonat um:

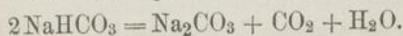


Man lässt die Lösung des Natriumcarbonats durch ruhiges Stehenlassen von den in ihr suspendirten unlöslichen Stoffen sich klären, dampft sie ein und glüht den Rückstand entweder, wobei man wasserfreies Natriumcarbonat (calcinierte Soda), erhält, oder man lässt sie auskrystallisiren und erhält die krystallisirte Soda (*Natrum carbonicum cry-*

*stallisatum*). Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt die Soda mit  $10 \text{ H}_2\text{O}$  in grossen monosymmetrischen Krystallen, welche an der Luft schnell verwittern, beim Erhitzen bei  $50^\circ$  schmelzen, allmählig bei weiterem Erwärmen das Krystallwasser verlieren und ein feinkörniges Salz von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  abscheiden. Dieses Salz krystallisirt auch beim Eindampfen der Sodalösung bei  $100^\circ$  aus. Bei  $50^\circ$  dagegen krystallisirt ein Salz, welches  $7 \text{ H}_2\text{O}$  enthält.

Die krystallisirte Soda ist geruchlos, besitzt einen laugenhaften Geschmack und ist leicht löslich in Wasser; 100 Theile Wasser lösen bei  $0^\circ$  18 Theile, bei  $38^\circ$  138 Theile und bei dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, d. i.  $104^\circ$ , nur 121 Theile des Salzes auf. Wir finden also bei der Soda wieder ein Steigen der Löslichkeit bis zu einer bestimmten Temperatur ( $38^\circ$ ) und dann ein Sinken der Löslichkeit, wie bei dem Natriumsulfat. Der Grund ist derselbe wie dort. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch. In Alkohol ist die Soda unlöslich. Die krystallisirte Soda verliert an der Luft schnell einen Theil ihres Krystallwassers, verwittert (wie bereits erwähnt), und zerfällt allmählig zu einem weissen, feinen Pulver, welches *Natrum carbonicum siccum* heisst. Wird Soda stark erhitzt, so verliert sie all ihr Krystallwasser und liefert wasserfreies Natriumcarbonat, welches in heller Rothgluth (bei  $820^\circ$ ) schmilzt und in der Weissgluth sich verflüchtigt.

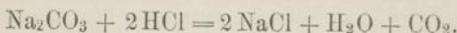
2) primäres oder saures Natriumcarbonat,  $\text{NaHCO}_3$  (*Natrum bicarbonicum*), wird durch Ueberleiten von Kohlensäure über das secundäre Salz erhalten, krystallisirt ohne Krystallwasser in kleinen monoklinen Tafeln und ist in 12 Theilen kalten Wassers zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich. Es verändert sich nicht an der Luft. Beim Erhitzen geht es in das neutrale Salz über:



Auch durch längeres Kochen seiner wässerigen Lösung verwandelt es sich unter Abgabe der Hälfte seiner Kohlensäure in das neutrale Carbonat. Wird seine Lösung rasch eingedampft, so scheiden sich kleine prismatische Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaHCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus, sog. Natriumsequicarbonat oder anderthalbfach saures

Natriumcarbonat. Die Trona und das Urao bestehen hauptsächlich aus diesem Salz.

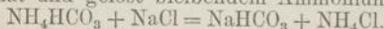
Auch ein Kalium-Natriumcarbonat  $\text{KNaCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  ist bekannt, ein in Wasser leicht lösliches, an der Luft verwitterndes und in der Hitze leicht schmelzendes Salz. Alle Carbonate des Natriums werden durch Säuren unter stärkerem Aufbrausen (Kohlensäureentwicklung) zersetzt, z. B.



Wird bei der künstlichen Darstellung der Soda der Kohlezusatz vermehrt, so dass alles Calciumcarbonat in Calciumoxyd übergeführt wird, so erhält man beim Auslaugen mit Wasser nicht Natriumcarbonat, sondern Natriumhydrat,  $\text{NaHO}$ , und man stellt jetzt das Natriumhydrat im Grossen auf diesem Wege dar.

In neuerer Zeit stellt man die Soda zuweilen auch durch Glühen des Kryoliths  $6\text{NaF} \cdot \text{Al}_2\text{F}_6$  mit gebranntem Kalk, Auslaugen der Masse und Durchleiten von Kohlensäure durch dieselbe. Ueber die dabei stattfindenden chemischen Reactionen s. später beim Aluminium.

Noch ein drittes Verfahren der Sodafabrication kommt jetzt zur Anwendung und beruht auf der Umsetzung von Chlornatrium mit primärem Ammoniumcarbonat bei erhöhter Temperatur und unter Druck zu schwer löslichem, sich ausscheidendem primärem Natriumcarbonat und gelöst bleibendem Ammoniumchlorid:



Die Darstellung geschieht in folgender Weise. Durch Erwärmen von Ammoniumchlorid mit Kalkstein (Calciumcarbonat) erhält man leicht flüchtiges Ammoniumcarbonat (s. später), welches durch Einleiten von Kohlensäure in primäres Salz umgewandelt wird. Dieses wird in gesättigter Lösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung zusammengebracht; es scheidet sich primäres Natriumcarbonat aus, welches durch Erhitzen in secundäres Natriumcarbonat und Kohlensäure zerlegt wird. In Lösung bleibt Ammoniumchlorid, welches wieder durch Kalkstein in Carbonat verwandelt wird u. s. w. Wie man sieht, genügt ein und dieselbe Menge Ammoniumchlorid zur Ueberführung unbegrenzter Mengen von Kochsalz in Soda. Dies Verfahren heisst Ammoniak-Sodaprocess.

**Kieselsaures Natrium, Natriumsilicat, Natronwasserglas,** erhält man durch Zusammenschmelzen von Natriumsulfat mit Quarzpulver unter Zusatz von Kohle. Es ist der Kaliumverbindung vollkommen ähnlich und wird wie diese verwendet.

**Zinnsaures Natrium, Natriumstannat,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ,** wird durch Schmelzen von Zinnstein ( $\text{SnO}_2$ ) mit Natriumhydrat dargestellt,

krystallisirt mit  $3\text{H}_2\text{O}$  und wird in der Kattundruckerei (Präparirsalz) angewendet.

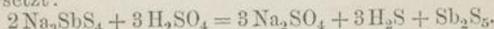
### Schwefelhaltige Verbindungen.

Natriumsulfid, Schwefelnatrium,  $\text{Na}_2\text{S}$ , wird wie die Kaliumverbindung durch Glühen von Natriumsulfat mit Kohle dargestellt. Aus wässriger Lösung krystallisirt es mit  $9\text{H}_2\text{O}$ . Gleich vollständig dem Kaliumsulfid.

Natriumsulfhydrat,  $\text{NaHS}$ , wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge dargestellt. Gleich ebenfalls vollständig der Kaliumverbindung.

Natriumsulfarseniat,  $\text{Na}_3\text{AsS}_4 = 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Arsentrisulfid in Natriumsulfid unter Schwefelzusatz erhalten, krystallisirt in grossen, monoklinen Prismen und wird wie die entsprechende Kaliumverbindung durch Säuren zersetzt.

Natriumsulfantimoniat,  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Schlippe'sches Salz), wird erhalten durch Kochen von Antimontrisulfid (Grauspiessglanz) und Schwefel mit Natriumhydrat, krystallisirt in grossen Tetraëdern, ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich an der Luft, indem es sich mit einer rothbraunen Schicht von Antimonpentasulfid überzieht. Es wird durch Säuren wie die Kaliumverbindung unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Antimonpentasulfid zersetzt:



Das Schlippe'sche Salz dient zur Darstellung des Antimonpentasulfids oder Goldschwefels.

Natriumsulfostannat,  $\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Zinnbisulfid in Natriumsulfidlösung dargestellt, krystallisirt in regulären Octaëdern und wird durch Säuren zersetzt.

Die Natriumverbindungen werden vorzüglich daran erkannt, dass sie die nicht leuchtende Flamme intensiv gelb färben.

### Lithium, Li,

Atomgewicht 7.

Das Lithium kommt in wenigen Mineralien als Silicat (Lepidolith, Lithionglimmer) und als Phosphat (Triphyllin) vor. Als Metall wird es durch Zerlegung des geschmolzenen Chlorlithiums mittelst des galvanischen Stromes dargestellt und ist ein dem Natrium ähnlicher, silberweisser, das Wasser zersetzender Körper. Es ist das leichteste aller Metalle, vom spec. Gew. 0.59, und schmilzt bei  $180^\circ$ .

Von den Verbindungen des Lithiums sind zu erwähnen: Chlorlithium,  $\text{LiCl}$ , ein in Octaëdern krystallisirendes, an der Luft zerfliessliches Salz; ferner tertiäres phosphorsaures Lithium,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , welches auf Zusatz von gewöhnlichem (secundärem) Natriumphosphat zur Lösung eines Lithiumsalzes als weisser, pulverig-kry-

stallinischer Niederschlag in der Kälte langsam, beim Erhitzen sofort entsteht. (Bei Gegenwart von Natriumhydrat oder Natriumcarbonat wird alles Lithium in Form dieses Salzes abgeschieden); endlich kohlen-saures Lithium,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (*Lithium carbonicum*), welches aus einer concentrirten Lösung von Chlorlithium oder salpetersaurem Lithium mittelst Natriumcarbonat als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt wird. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Seine Lösung reagirt alkalisch.

**Rubidium, Rb**, Atomgewicht 85.5.

**Cäsium, Cs**, Atomgewicht 133.

Beide dem Kalium ausserordentlich ähnlichen Elemente kommen in der Natur zwar verbreitet (als Begleiter des Kaliums in vielen Mineralquellen und in der Pflanzenasche), doch in so geringen Quantitäten vor, dass sie erst durch die Spectralanalyse (s. unten) entdeckt worden sind und auch daher ihre Namen erhalten haben. Das Spectrum des Rubidiums zeigt nämlich zwei charakteristische, neben einander liegende rothe und zwei violette Linien, das Cäsium zwei charakteristische blaue Linien.

In ihren Verbindungen gleichen sie in jeder Beziehung (in Krystallform, Farbe, Schwer- oder Leichtlöslichkeit) den entsprechenden Verbindungen des Kaliums. Sie sind von Bunsen entdeckt worden.

#### Spectralanalyse.

Die bis jetzt behandelten Metalle sind in ihren meisten Verbindungen bei sehr hoher Temperatur flüchtig, und man ist daher im Stande, eine geringe, am Platindraht haftende Menge in der Flamme des Bunsenschen Brenners zu verdampfen. Geschieht die Verdampfung in der nicht leuchtenden Flamme des Brenners, so beobachtet man von der Stelle aus, wo die Verflüchtigung stattfindet, eine je nach der Natur des Metalles verschiedene Färbung der Flamme. So färben alle Kaliumverbindungen die Flamme violett, alle Natriumverbindungen färben sie intensiv gelb, alle Lithiumverbindungen roth, alle Rubidiumverbindungen ebenfalls roth, aber in anderer Nüance, alle Cäsiumverbindungen blau roth. Man könnte daher bei aufmerksamer Beobachtung lediglich durch die Färbung der Flamme in irgend einer Verbindung erkennen, ob in ihr Kalium, oder Natrium, oder Lithium etc. enthalten sei, vorausgesetzt, dass die Verbindung vollkommen rein sei. Hat man es jedoch mit einem Gemenge von Verbindungen zweier Metalle zu thun, so wird uns unsere Methode im Stiche lassen, wir werden alsdann die Mischfarbe beobachten.

Andererseits wissen wir aber, dass Lichtstrahlen von verschiedener Farbe eine verschieden grosse Geschwindigkeit besitzen, sobald sie aus der Luft in Wasser oder Glas oder irgend ein anderes durchsichtiges Medium treten. Die verschieden grosse Geschwindig-

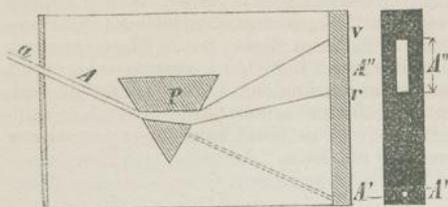


Fig. 24.

scheinen die rothen Strahlen, welche die am wenigsten brechbaren sind, an einer anderen Stelle, als die brechbarsten, die violetten. Weisses Licht, welches ein aus allen möglichen Farben zusammengesetztes Licht ist, erzeugt daher, wenn es als dünner Streifen, als Lichtlinie in ein sog. Glasprisma eintritt, einen breiten, verschiedenfarbigen Streifen, welcher aus roth, orange, gelb, grün, blau, indigo, violett besteht. In Fig. 24, in welcher der Streifen zu einem Punkt (*a*) verkürzt erscheint, passirt der Lichtstrahl *A*, welcher, wenn er ohne Unterbrechung fortschreiten könnte, auf der Wand bei *A'* als heller Punkt erscheinen würde, das Prisma *P* und wird dadurch nach *A''* abgelenkt und zugleich zu einem farbigen Streifen auseinandergezogen, in welchem roth (*r*) am wenigsten, violett (*v*) am weitesten von *A'* entfernt ist. Das so erhaltene farbige Band heisst Spectrum. Ein Spectrum entsteht natürlich nur, wenn weisses Licht durch ein Prisma geht und dadurch in seine Bestandtheile, die Farben, zerlegt wird. Jede Farbe hat ihre bestimmte Brechbarkeit, die genau gemessen werden kann. Wenn wir dagegen einfarbiges Licht, welches durch einen Spalt geht, und so eine helle Lichtlinie bildet, ein Prisma passiren lassen, so erhalten wir kein Spectrum, kein breites farbiges Band, sondern nur das Bild des Spalts, aber abgelenkt, und zwar so weit abgelenkt, als der Farbe gerade entsprechen würde. In Fig. 25 erscheint ein farbiges rothes Licht bei *r*, gelbes Licht bei *ge*, grünes Licht bei *gr*, blaues Licht bei *b*, violettes Licht bei *v*. Wenn wir jedoch ein Licht anwenden, welches zwar farbig ist, aber nicht einfarbig, sondern mehrfarbig, so werden wir neben einander die verschiedenen Farben, aus welchen es besteht, beobachten können, wenn wir das Licht durch ein Prisma betrachten. Man hat nun die farbigen Lichtstrahlen, welche durch die Verflüchtigung der Alkali-Verbindungen entstehen, auf diese Weise untersucht und gefunden, dass die Natriumverbindungen ein einfarbiges gelbes Licht erzeugen, dass, wenn man das Licht einer durch Na-

keit äussert sich am auffallendsten, wenn wir die Strahlen unter einem von  $90^\circ$  verschiedenen Winkel in Glas eintreten und ebenso wieder unter einem von  $90^\circ$  verschiedenen Winkel austreten lassen, die Strahlen werden gebrochen und zwar er-

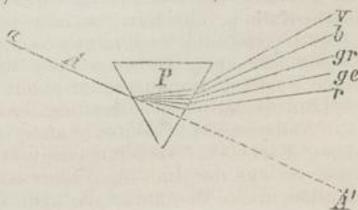


Fig. 25.

triumverbindungen gelbgefärbten Flamme durch einen schmalen Spalt und dann durch ein Prisma treten lässt, man nur das Bild des Spaltes (als gelbe Lichtlinie) beobachtet. Die Kaliumverbindungen senden kein einfarbiges Licht aus, sondern man beobachtet eine rothe und eine violette Lichtlinie, also zwei Bilder des Spaltes. Diese farbigen Lichtlinien haben stets ihre bestimmte Lage und man kann deshalb, da jedes Metall seine ihm ganz eigenthümlichen und nur ihm zukommenden Lichtlinien zeigt, in einem Gemenge verschiedener Metallverbindungen jedes einzelne Metall

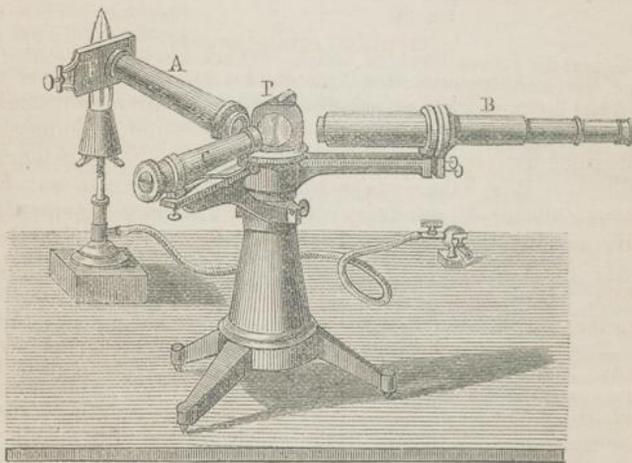


Fig. 26.

leicht erkennen. Darauf gründet sich die sog. Spectralanalyse. Der Apparat, dessen man sich bedient, ist folgender (Fig. 26):

Auf einem Stativ, das mit einer kleinen Platte (dem Tisch) endet, ist ein Prisma *P* aufgestellt. Am Stativ befinden sich ausserdem drei Röhren, von denen die eine *A* an dem einen Ende eine mit einem feinen Spalt versehene Platte *F* besitzt, am anderen Ende eine schwache Glaslinse, um die Strahlen besser zu concentriren. Das zweite Rohr *B* ist ein Fernrohr, welches dazu dient, das erzeugte Spectrum zu vergrössern und so deutlicher sichtbar zu machen. Das Rohr *B* ist drehbar, um zu ermöglichen, dass die verschiedenen Theile des Spectrums in die Mitte des Gesichtsfeldes gelangen. Endlich ist noch eine dritte Röhre *C* am Stativ befestigt, welche an dem einen Ende eine verkleinerte Millimeterscala trägt. Das Bild dieser Scala gelangt durch totale Reflexion in das Fernrohr *B* und wird mit dem Bild des Spaltes *F* zugleich gesehen, so dass die einzelnen

Lichtlinien durch die dabei stehende Zahl der Scala fixirt sind. Nach dieser Methode ist es auch möglich, in einem Gemenge von zwei und mehr Metallverbindungen jedes einzelne Metall sofort aufzufinden. Ein von einem solchen Gemenge erzeugtes Spectrum besitzt eben alle die für jene Metalle charakteristischen Linien. Wenn wir z. B. in dem Spectrum eines Salzgemenges neben den für Kalium charakteristischen beiden Linien (roth und blau) noch eine gelbe Linie beobachten, die genau dort ihren Platz hat, wo die Natriumverbindungen sie erzeugen, so besteht das Salzgemenge aus Kalium- und Natriumverbindungen. (Vergl. auch Anhang.)

### Ammoniumverbindungen.

Bei Besprechung des Ammoniaks haben wir bereits (s. S. 115) kennen gelernt, dass sich dasselbe direct mit Säuren verbindet, und dass die so entstandenen Verbindungen ausserordentlich grosse Aehnlichkeit mit den Kaliumverbindungen besitzen. Wir haben zugleich erfahren, dass man zur Erklärung dieser Verbindungen genöthigt ist, eine Atomgruppe  $NH_4$  anzunehmen, welche, in freiem Zustande nicht existirend, doch wie ein Atom K fungirt und wie dieses Salze bildet. Die Atomgruppe  $NH_4$  ist Ammonium genannt worden.

Ein Beweis für die metallische Natur des Ammoniaks ist auch in der Existenz einer Verbindung desselben mit Quecksilber, des Ammoniumamalgams gegeben. Wird nämlich zu einer concentrirten Lösung von Ammoniumchlorid Natriumamalgam gegeben, so entsteht eine voluminöse, metallisch aussehende Masse, welche sich schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zersetzt.

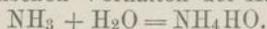
**Ammoniumchlorid, Chlorammonium,  $NH_4Cl$**  (*Ammonium chloratum*), Salmiak, kommt in vulkanischen Gegenden in geringer Menge vor. Es entsteht, wenn gleiche Volume Ammoniak und Salzsäure zusammengebracht werden. Früher wurde es dargestellt, indem man stickstoffhaltige organische Stoffe (Horn, Leim, Lederabfälle etc.) erhitzte (der trockenen Destillation unterwarf), und die entweichenden gasförmigen Producte, sehr unreines Ammoniumcarbonat, in Salzsäure auffing. Jetzt stellt man es gewöhnlich aus den sog. Gaswässern dar, d. h. den bei der Gasbereitung aus Steinkohlen erhaltenen wässrigen Producten (welche verschiedene Ammoniumsalze enthalten), indem man die Wässer erhitzt, das mit den Wasserdämpfen entweichende Ammoniumcarbonat in Salzsäure auffängt und diese Lösung zur Trockene ver-

dampft. Der so erhaltene Salmiak wird durch Sublimation gereinigt.

Der Salmiak krystallisirt aus seiner Lösung in meist undeutlichen, federartig an einander gereihten Octaëdern oder Würfeln, ist farb- und geruchlos, von scharfem, stechend salzigem Geschmack, luftbeständig, sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen und zerlegt sich in Dampfform übergeführt in Ammoniak und Salzsäure, die beim Erkalten sich wieder vereinigen. Er löst sich in 2.7 Theilen kalten, in 1 Theil heissen Wassers auf. In Alkohol ist er unlöslich. Durch die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden wird er zerlegt und Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Ammoniumbromid,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , Ammoniumjodid,  $\text{NH}_4\text{J}$ , Ammoniumfluorid,  $\text{NH}_4\text{F}$ , gleichen den entsprechenden Kaliumverbindungen, sind alle leicht löslich in Wasser und in der Hitze flüchtig.

**Ammoniumhydrat**,  $\text{NH}_4\text{HO}$ , ist in reinem Zustande nicht bekannt. Die wässrige Lösung des Ammoniaks könnte als eine Lösung von Ammoniumhydrat betrachtet werden, weil sie in ihrem chemischen Verhalten der Kaliumlauge gleicht:

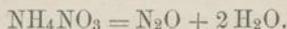


**Schwefelsaures Ammonium**, **Ammoniumsulfat**, 1) secundäres oder neutrales Sulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , wird aus Ammoniak und Schwefelsäure dargestellt und ist ein in farblosen rhombischen Säulen krystallisirendes, sauer schmeckendes, in 2 Theilen kalten, 1 Theil heissen Wassers zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösliches Salz, das bei  $140^\circ$  schmilzt und bei  $180^\circ$  sich zersetzt (in Ammoniak, Wasser, Stickstoff, schwefligsaures Ammonium). Es wird im Grossen aus den Gaswässern, durch Einleiten der Dämpfe in Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung dargestellt. Es dient zuweilen zur Bereitung des Ammoniaks und der verschiedensten Ammoniumverbindungen.

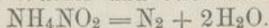
2) primäres oder saures Ammoniumsulfat,  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ , entsteht, wenn das neutrale Salz aus concentrirter Schwefelsäure krystallisirt wird. Es gleicht vollständig dem primären Kaliumsulfat.

Die Doppelsalze Kaliumammoniumsulfat  $\text{K}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ , und Natriumammoniumsulfat,  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ , werden durch Krystallisirenlassen der gemischten Lösungen der betreffenden Sulfate erhalten.

**Salpetersaures Ammonium, Ammoniumnitrat,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,** entsteht durch Neutralisation von Ammoniak mit Salpetersäure. Krystallisirt in dem Salpeter ähnlichen Krystallen, ist an der Luft zerfliesslich und in Wasser sehr leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt es und zerlegt sich in Wasser und Stickstoffoxydul:



**Salpetrigsaures Ammonium, Ammoniumnitrit,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,** kommt in geringer Menge in der Luft vor. Es entsteht in sehr geringer Quantität bei der langsamen Oxydation des Phosphors, bei der Verdunstung des Wassers an der Luft, und wenn der elektrische Funke bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff (Luft) schlägt. Man stellt es dar durch Versetzen von salpetrigsaurem Silber oder Blei mit Salmiak. Es ist eine sehr leicht in Wasser lösliche, krystallinische Masse. Beim Erhitzen zerlegt es sich in Wasser und Stickstoff:



**Kohlensaures Ammonium, Ammoniumcarbonat.** Es giebt drei Ammoniumcarbonate, welche alle drei sehr flüchtig sind, so flüchtig, dass man sie aus ihrer wässerigen Lösung durch Abdampfen derselben nicht in festem Zustande (als Rückstand) erhalten kann. Das neutrale Salz, welches nur in Lösung existirt, ist daher in festem Zustande gar nicht bekannt. Dagegen erhält man durch Erwärmen von Salmiak oder Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat eine feste, krystallinische Masse, das gewöhnliche Ammoniumcarbonat (*Ammonium carbonicum*), welches meist anderthalbfach saures Salz ist  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ .

Diese Verbindung ist in den Gaswässern enthalten, entsteht beim Faulen des Harns, bildet sich ferner bei der Fäulniss aller stickstoffhaltigen organischen Stoffe, und wurde früher durch Destillation von Horn, Klauen etc. dargestellt. Das entweichende Ammoniumcarbonat wurde in sog. Condensationskammern aufgefangen, wo es sich in dicken Krusten absetzte, welche von stinkenden Brenzölen braun gefärbt waren. Die reineren Partien wurden als *Sal cornu cervi*, Hirschhornsalz, zu medicinischen Zwecken verwendet. Jetzt wird es durch Erhitzen von Salmiak mit Calciumcarbonat dargestellt und bildet weisse, durchscheinende, dichte

und harte Stücke, welche stark nach Ammoniak riechen, scharf alkalisch schmecken, in Wasser leicht löslich sind, beim Liegen an der Luft Ammoniak und Kohlensäure entwickeln und allmählig in ein weisses Pulver zerfallen, welches primäres Ammoniumcarbonat ist. Dieses letztere,  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  ist ein farbloses, geruchloses, luftbeständiges, in Wasser etwas schwer lösliches Pulver, welches in wässriger Lösung schnell Kohlensäure verliert und in das secundäre Salz sich umwandelt.

Ein dem früheren Hirschhornsalz ähnliches Präparat wird zu medicinischen Zwecken aus dem käuflichen, weissen Ammoniumcarbonat durch Vermischen mit Thieröl (Dippels Oel) unter dem Namen *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* dargestellt.

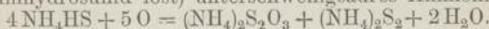
**Phosphorsaures Ammonium, Ammoniumphosphat.** Das neutrale Salz  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  ist zuweilen im Guano enthalten. Das secundäre Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , *Ammonium phosphoricum*, wird durch Neutralisiren von Phosphorsäure mit Ammoniak erhalten und bildet grosse, in Wasser leicht lösliche, farblose, monokline Krystalle von salzigem Geschmack. Es verliert an der Luft Ammoniak und geht allmählig in das primäre Phosphat,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , über, welches luftbeständige Quadratoctaëder bildet. Alle drei Phosphate hinterlassen beim Glühen Metaphosphorsäure,  $\text{HPO}_3$ .

**Phosphorsaures Natrium-Ammonium,  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,** Phosphorsalz (*Sal microcosmicum*), ist stets im Guano und im gefaulten Harn enthalten. Es wird durch Eindampfen einer mit Salmiak versetzten Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , dargestellt und bildet grosse, farblose, durchsichtige, monokline Krystalle, schmilzt in der Hitze, entlässt dabei Wasser und Ammoniak und verwandelt sich in glasartiges, durchsichtiges, metaphosphorsaures Natrium (Phosphorsalzperle). Es dient zu Löthrohrversuchen.

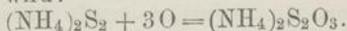
**Ammoniumsulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,** ist nicht mit Sicherheit bekannt. Ammoniumsulfhydrat,  $(\text{NH}_4)\text{HS}$ , bildet sich bei der Zersetzung stickstoff- und schwefelhaltiger organischer Stoffe und findet sich daher in Aborten. Man erhält es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Ammoniaklösung als farblose, leicht flüchtige, höchst übel

riechende und in Wasser leicht lösliche Blätter. Eine wässrige Lösung dieser Verbindung wird erhalten, wenn man in wässriges Ammoniak Schwefelwasserstoff einleitet. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft gelb in Folge der Bildung von Polysulfiden.

Es wirkt nämlich der Sauerstoff der Luft oxydirend ein und erzeugt neben freiem Schwefel (der sich in dem noch unzersetzten Ammoniumhydrosulfid löst) unterschwefligsaures Ammonium:



Ebenso kann man in der frisch bereiteten farblosen Lösung Schwefel auflösen, wodurch dieselbe wegen der entstandenen Polysulfide gelb wird. Die gelbe Lösung wird aber beim Stehen an der Luft allmählig wieder farblos, indem sich unterschwefligsaures Ammonium bildet und Schwefel abgeschieden wird:



Alle krystallisirten Ammoniumverbindungen haben dieselbe Krystallform wie die entsprechenden Kaliumverbindungen, sie sind den Kaliumverbindungen isomorph.

#### Charakteristik der Alkalien.

Die Alkalien, Kalium, Natrium, Lithium (Cäsium, Rubidium), haben als Metalle folgende gemeinschaftliche Eigenschaften: Sie sind alle farblos, besitzen starken Metallglanz, den sie jedoch nur an einer frischen Schnittfläche zeigen, sie oxydiren sich schnell an der Luft, namentlich an feuchter, und werden matt. Alle zersetzen sie das Wasser mit Heftigkeit. Unter Entwicklung von Wasserstoff lösen sie sich als Hydrate in dem überschüssig angewendeten Wasser auf. Sie sind alle leicht schmelzbar und in hoher Temperatur flüchtig (natürlich bei Luftabschluss), und zwar nimmt die Schmelzbarkeit und die Flüchtigkeit mit steigendem Atomgewicht ab. An der Luft verbrennen sie mit grossem Glanze und eigenthümlicher Farbe. Ihr spec. Gew. ist meist gering, sie sind fast meist leichter als Wasser (Ausnahme macht das Rubidium und wahrscheinlich das Cäsium, welches jedoch als Metall noch gar nicht bekannt ist).

Ihre Verbindungen sind fast sämmtlich in Wasser löslich (Ausnahmen: Kieselfluorsalze des Kaliums, Natriums,

Rubidiums und Cäsiums sind schwer löslich, pyroantimon-saures Natrium ist unlöslich), namentlich sind die Hydrate leicht in Wasser löslich, werden sogar an der Luft feucht. Die Hydrate spalten beim Erhitzen nicht Wasser ab, gehen nicht in die Oxyde über.

Sie sind alle monovalent.

Den Verbindungen der Alkalien schliessen sich die Ammoniumverbindungen an.

Erkennung der Alkalien in ihren Verbindungen.

1) Weinsäure erzeugt in concentrirten Lösungen der Kalium-, Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumsalze krystallinische Niederschläge von sauren weinsauren Salzen, Lithium- und Natriumsalze werden nicht verändert.

2) Platinchlorid,  $PtCl_4$ , erzeugt in den Lösungen der Kalium-, Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumsalze gelbe krystallinische, in Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliche Niederschläge von Doppelsalzen, z. B.  $2KCl + PtCl_4$ . Natrium- und Lithiumsalze werden nicht verändert.

3) Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in den Kalium-, Natrium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen gelatinöse Niederschläge.

4) Lithiumsalze werden erkannt durch die Niederschläge, welche in ihnen Natriumphosphat und Natriumcarbonat gemeinschaftlich erzeugen.

5) Ammoniumsalze werden dadurch erkannt, dass in ihnen durch Kalium- oder Natriumhydrat Ammoniak in Freiheit gesetzt wird, welches ja einen sehr charakteristischen Geruch besitzt.

6) Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen können nur durch die Spectralanalyse von einander unterschieden werden.

## Zweiwerthige Metalle.

### I. Alkalische Erden.

Die alkalischen Erden bilden eine zweite in sich abgeschlossene Metallgruppe. Sie sind die ersten Glieder der grossen Reihe zweiwerthiger Metalle. Zu dieser Gruppe gehören nur Calcium, Strontium und Barium.

**Calcium Ca.**

Atomgew. 40.

Das Calcium kommt als Metall nicht in der Natur vor, dagegen sind Calciumverbindungen ausserordentlich verbreitet, sie finden sich überall. In grösseren zusammenhängenden Massen kommen vor:

1) Calciumcarbonat als Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalkspath, Aragonit, 2) Calciumsulfat als Gips, Alabaster, Anhydrit; 3) Calciumphosphat als Apatit und Phosphorit; 4) Calciumfluorid als Flussspath und endlich bildet es 5) einen wesentlichen Bestandtheil sehr vieler Silicate. Calciumverbindungen sind im Wasser enthalten, und die sogenannte Härte desselben hängt von dem grösseren oder geringeren Gehalt an Kalksalzen ab. Auch im Organismus der Pflanzen und Thiere kommt es vor, und die Muschelschalen, die Knochen der Wirbelthiere etc. bestehen zum grösseren Theile aus Calciumsalzen.

Die Darstellung des Calciummetalls geschieht durch Zerlegung des geschmolzenen Chlorcalciums mittelst des galvanischen Stroms. Es ist ein weisses, stark glänzendes, sprödes Metall, welches an trockener Luft beständig ist, an feuchter dagegen sich schnell mit einem Ueberzug von Calciumhydrat bedeckt. Es zersetzt das Wasser wie das Natrium. Sein specifisches Gewicht ist 1.6. Es schmilzt bei Rothgluth und verbrennt alsdann mit gelbem Licht. In Chlor-, Brom- oder Joddampf verbrennt es.

**Verbindungen des Calciums.**

**Calciumchlorid, Chlorealcium,  $\text{CaCl}_2$** , wird durch Zersetzen des Calciumcarbonats mittelst Salzsäure erhalten und krystallisirt aus wässriger Lösung mit  $6\text{H}_2\text{O}(\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O})$ , in grossen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen, die bei  $29^\circ$  in ihrem Krystallwasser schmelzen, im luftleeren Raum 4 Mol. Wasser verlieren, aber erst über  $200^\circ$  die letzten beiden Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  abgeben und wasserfrei werden und dann eine poröse, weisse Masse bilden. Diese schmilzt in der Rothgluth (bei  $720^\circ$ ) und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, krystallinischen Masse. Das wasserfreie Chlorcalcium zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, zerfliesst an der Luft

und wird zur Entfernung von Feuchtigkeit aus Gasen benutzt. Es löst sich auch in Alkohol und giebt mit Alkohol eine krystallisirte Verbindung, in welcher neben einem Mol.  $\text{CaCl}_2$  zwei Mol. Alkohol enthalten sind. Das Chlorcalcium besitzt einen scharfen, salzigen Geschmack. Seine wässrige Lösung ist neutral, reagirt nicht auf Lakmusfarbe. Das wasserfreie Chlorcalcium absorbirt Ammoniakgas mit grosser Begierde und erzeugt eine Verbindung  $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$ . Beim Auflösen des krystallisirten, wasserhaltigen Salzes in Wasser tritt eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung ein, die beim Mischen von Schnee und Chlorcalcium bis  $-48^\circ$  gehen kann. Man kann es daher zu stark wirkenden Kältemischungen benutzen.

Das Brom- und Jodcalcium,  $\text{CaBr}_2$  und  $\text{CaJ}_2$ , sind ebenfalls zerfliessliche Salze, dem Chlorid ähnlich.

**Calciumfluorid, Fluorcalcium**,  $\text{CaF}_2$ , kommt in der Natur als Flussspath entweder in grossen Krystallen (Würfeln und regulären Octaëdern) oder in derben Massen vor, ist eigentlich farblos, meist aber durch geringe Beimengungen ausserordentlich verschiedenfach gefärbt. In sehr geringer Menge kommt es in der Asche der Pflanzen, in den Knochen, dem Schmelz der Zähne etc. vor. Man erhält es künstlich als weisses, körniges Pulver, wenn man eine Calciumsalzlösung mit Fluornatrium versetzt. Es ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei heller Rothgluth und wird durch starke Säuren (Schwefelsäure) zersetzt.

Der Flussspath besitzt die Eigenschaft, beim Erwärmen leuchtend zu werden. Man wendet ihn bei der Verhüttung der Erze als Flussmittel an, daher sein Name.

**Calciumoxyd**,  $\text{CaO}$ , Kalk, gebrannter Kalk (*Calcaria usta*), wird in grossen Mengen durch starkes Glühen von Calciumcarbonat (Kalkstein) in eigenthümlichen Oefen, den Kalköfen, dargestellt. Es ist eine weisse amorphe Masse, geruchlos, von ätzendem Geschmack und alkalischer Reaction, ist unschmelzbar und daher durch die Hitze des Knallgasgebläses zum hellsten Weissglühen zu bringen (Drummond's Licht). An der Luft zieht es allmählig Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandelt sich in Calciumcarbonat.

Mit Wasser verbindet es sich unter sehr bedeutender Temperaturerhöhung (das Löschen des Kalks) zu Calciumhydrat.

**Calciumhydrat**,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , gelöschter Kalk, wird aus dem Calciumoxyd, dem gebrannten Kalk, durch Uebergiessen mit Wasser dargestellt. Es ist eine pulverige, weisse Masse, die mit Wasser einen dicken Brei giebt (Kalkmilch). In Wasser ist es schwer löslich, aber in kaltem Wasser (in ca. 700 Theilen) noch weit löslicher als in heissem (in ca. 1500 Theilen), so dass eine kalt gesättigte Lösung (Kalkwasser) sich durch Erhitzen trübt. In Zuckerlösungen löst sich Calciumhydrat in ziemlich bedeutenden Mengen auf. An der Luft zieht es schnell Kohlensäure an und verwandelt sich in Calciumcarbonat. In der Rothgluth geht das Hydrat wieder in Calciumoxyd über.

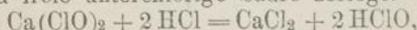
Der gelöschte Kalk dient zur Darstellung des Mörtels. Er besitzt nämlich die Eigenschaft, mit Wasser und Kieselsäureanhydrid (Sand) angerührt und der Luft ausgesetzt, allmählig zu erhärten, theils weil er Kohlensäure anzieht und sich wieder in Calciumcarbonat verwandelt, theils auch, weil er mit dem Sand ein Calciumsilicat bildet. Je älter der Mörtel, desto härter ist er. Die Beimengungen des zur Mörtelbereitung verwendeten gebrannten Kalks sind von grossem Einflusse auf die Beschaffenheit des Mörtels. So bläht ein ziemlich reiner Kalk mit Wasser angerührt sich stark auf und giebt einen zähen, fettig anzufühlenden Brei (fetter Kalk), während der namentlich mit Magnesiumoxyd verunreinigte Kalk mit Wasser angerührt sich nicht aufbläht und einen pulverigen Brei giebt (magerer Kalk). Nur der fette Kalk giebt einen guten Mörtel.

Enthält der Kalkstein viel Thon (Aluminiumsilicat), so wird er leicht todtgebrannt, d. h. er besitzt nach dem Brennen nicht die Fähigkeit sich mit Wasser zu löschen, Calciumhydrat zu bilden, weil alsdann durch das Brennen ein Calciumsilicat erzeugt wird. Gleichwohl wird häufig Kalkstein mit Thon und Sand gemeinschaftlich gebrannt; das daraus resultirende Product besitzt nämlich die Eigenschaft, mit Wasser angerührt (ohne sich zu löschen) zu erhärten und selbst unter Wasser hart zu bleiben. Man benutzt daher einen solchen Kalk als Mörtel zu Wasserbauten (hydraulischer Kalk, Cement).

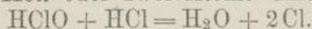
Calciumsuperoxyd,  $\text{CaO}_2$ , wird durch Zusatz von Kalkwasser zu Wasserstoffsuperoxyd in Form krystallinischer, wasserhaltiger Blättchen gefällt. Es ist sehr unbeständig.

**Unterchlorigsaures Calcium**,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , ist in reinem Zustande nicht bekannt. Dagegen ist ein in grossem Maassstabe dargestelltes Gemenge von Calciumchlorid mit unter-

chlorigsaurem Calcium für die Gewerbe und die Medicin von hoher Wichtigkeit. Es ist der **Chlorkalk** oder Bleichkalk (*Calcaria chlorata*.) Man bereitet den Chlorkalk, indem man Chlorgas über trockenen gelöschten Kalk bei niedriger Temperatur leitet, wobei jedoch ein Theil des Calciumhydrats unverändert bleibt. Der Chlorkalk ist ein weisses, nach unterchloriger Säure riechendes, trockenes, körniges Pulver, von herbem, ätzendem Geschmack. Beim Behandeln mit Wasser löst sich Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium auf, während das Calciumhydrat zum grössten Theil ungelöst zurückbleibt. Die Lösung ist farblos, besitzt schwachen Chlorgeruch (eigentlich nach unterchloriger Säure), herben Geschmack und alkalische Reaction. Mit Salzsäure übergossen wird zunächst das unterchlorigsaure Calcium in Chlorcalcium und freie unterchlorige Säure zerlegt:

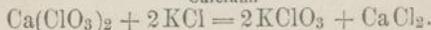
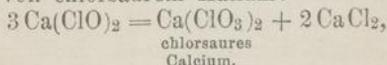


aber die unterchlorige Säure zersetzt sich sofort mit der Salzsäure in Chlor und Wasser, und zwar entsteht aus einem Mol. HClO ein Mol. oder zwei Atome Chlor:



Es wirkt daher der Chlorkalk, wenn er mit Salzsäure übergossen wird, wie freies Chlor und wird zum Bleichen von Stoffen und zum Zerstören von Miasmen (zum Desinficiren) angewendet.

Beim Kochen seiner wässerigen Lösung verwandelt sich das unterchlorigsaure Calcium in chlorsaures Calcium und Chlorealcium, und es dient jetzt der Chlorkalk auch zur Darstellung von chlorsaurem Kalium:



Der Chlorkalk des Handels enthält wechselnde Mengen von unterchlorigsaurem Calcium, und zwar um so weniger, je älter er wird. Er wird nämlich durch die Kohlensäure der Luft allmählig zersetzt. Da die in ihm enthaltene unterchlorige Säure bei ihrem Freiwerden wie Chlor wirkt, so wird der Chlorkalk auf seinen Gehalt an wirksamem Chlor geprüft. Die Prüfung besteht entweder darin, dass man untersucht, wie viel Eisenoxydsalz (Eisenvitriol) durch eine bestimmte Menge Chlorkalk in Eisenoxydsalz übergeführt zu werden vermag (Vorschrift der Pharmacopöe), oder indem man eine bestimmte Quantität Chlorkalk mit Salzsäure versetzt, das

entstandene Chlor in eine Lösung von Jodkalium durch Erhitzen übertreibt, die Menge des frei gewordenen Jods mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium bestimmt und auf Chlor berechnet. Je 127 Theile frei gewordenen Jods entsprechen 35.5 Theilen wirksamen Chlors.

Der Chlorkalk muss an kühlen und vor Licht geschützten Orten aufbewahrt werden, weil sonst durch freiwillige Zersetzung desselben (Sauerstoffentwicklung) Explosionen entstehen könnten.

Guter Chlorkalk muss mindestens 25 Proc. wirksames Chlor enthalten.

**Schwefelsaures Calcium, Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4$ .** Das Calciumsulfat kommt in der Natur in grossen Mengen vor:

1) wasserfrei in rhombischen Krystallen als Anhydrit, 2) mit zwei Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  als Gips, entweder in grossen Krystallen (Marienglas, Frauneneis) oder körnig krystallinisch (Alabaster), oder dicht, undeutlich krystallisirt (Gipsstein). Das Calciumsulfat kommt ferner in allen Brunnenwässern und in der Ackererde vor. Man erhält es künstlich und zwar mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , als weissen, körnig krystallinischen Niederschlag, wenn man nicht zu verdünnte Calciumsalzlösungen mit Schwefelsäure oder einem leicht löslichen Sulfat versetzt. Es ist in Wasser schwer löslich, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 400 Theilen, bei  $100^\circ$  in etwa 460 Theilen, also in der Hitze etwas weniger als bei gewöhnlicher Temperatur. In Kochsalzlösung, in heisser Salzsäure und Salpetersäure ist es leichter löslich. Kohlensaure Alkalien zersetzen das Calciumsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur in Calciumcarbonat und schwefelsaure Alkalien. Beim Erhitzen auf  $110-120^\circ$  verliert der Gips sein Krystallwasser, verwandelt sich in wasserfreies Salz (gebrannter Gips, *Calcaria sulfurica usta*), und nimmt beim Zusammentreffen mit Wasser dasselbe wieder auf. Dabei besitzt er die schätzbare Eigenschaft, wenn er durch nicht allzuhohe Temperatur entwässert worden ist, mit Wasser angerührt einen fettigen Brei zu liefern, der in eine Form gegossen die feinsten Zwischenräume ausfüllt und nach kurzer Zeit, ohne sich zusammenzuziehen, zu einer harten Masse erstarrt. Darauf beruht seine Verwendbarkeit zur Darstellung von Abgüssen jeglicher Form und zu Gipsverbänden. Ist dagegen der Gips zu hoch (auf über  $200^\circ$ ) erhitzt worden, so vermag er nur sehr langsam Krystallwasser aufzunehmen

und erhärtet nicht mehr mit Wasser (ist todtgebrannt). (Der Anhydrit verbindet sich überhaupt nicht mehr mit Wasser.) Rührt man entwässerten Gips statt mit Wasser mit einer Leimlösung an, so erstarrt er viel langsamer und liefert ein marmorähnliches Product (Stuck). Solche Marmorimitationen benutzt man zu Mauerbekleidungen.

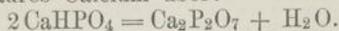
Wird Calciumsulfat mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° digerirt, so erhält man das primäre oder saure Calciumsulfat,  $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ , als ein körniges Pulver, das durch Wasser in Gips und Schwefelsäure zerlegt wird.

**Schwefligsaures Calcium, Calciumsulfid**,  $\text{CaSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist ein schwer in Wasser, leicht in schwefeliger Säure löslicher Niederschlag. Durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Kalkmilch bis zur Sättigung erhält man den in den Gewerben benutzten sog. doppelt schwefligsauren Kalk.

**Salpetersaures Calcium, Calciumnitrat**,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , bildet sich häufig an feuchten Mauern, namentlich Viehställen (Mauersalpeter) und in den Salpetergärten. Es ist eine weisse, in Wasser und Alkohol lösliche, an der Luft zerfliessliche, krystallinische Masse, welche  $4\text{H}_2\text{O}$  enthält.

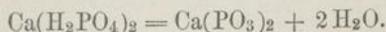
**Phosphorsaures Calcium, Calciumphosphat**, 1) tertiäres oder neutrales,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , kommt in der Natur als Apatit (in Verbindung mit Chlorcalcium und Fluorcalcium) in hexagonalen Krystallen, als Phosphorit amorph vor. Ferner ist es in der Ackererde enthalten, gelangt aus dieser in den Pflanzen- und Thierorganismus und ist daher ein Bestandtheil der Pflanzenaschen, der Knochen, der Fischschuppen u. s. w. Auch in den Excrementen ist es enthalten, kommt daher im Guano und den Koproolithen vor. Es kann künstlich auf Zusatz von gewöhnlichem Natriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), dem man Ammoniak hinzugefügt hat, zu irgend einem löslichen Calciumsalz erhalten werden. Alsdann bildet es einen amorphen, gallertartigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure (durch welche er in saures Phosphat übergeführt wird) leicht löslich, auch in Salzlösungen und kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich ist. Aus seiner Lösung in Säuren wird das Calciumphosphat durch Ammoniak wieder vollständig gefällt. In trockenem Zustande bildet es eine weisse, amorphe, geruch- und geschmacklose erdige Masse.

2) secundäres Calciumphosphat,  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (*Calcaria phosphorica*), kommt in der Natur in geringer Menge vor und kann erhalten werden, wenn mit etwas Essigsäure versetzte Natriumphosphatlösung mit Chlorcalciumlösung vermischt wird. Es scheidet sich in mikroskopisch kleinen Kryställchen aus, die wie das tertiäre Salz in Wasser unlöslich, in Säuren löslich sind. Durch Glühen geht es in pyrophosphorsaures Calcium über:



3) primäres Calciumphosphat,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , wird durch Eindampfen des in Salzsäure gelösten tertiären oder secundären Phosphats in kleinen, an der Luft zerfliesslichen, in Wasser leicht löslichen Blättchen erhalten. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung wird es in secundäres Phosphat, welches sich abscheidet, und freie Phosphorsäure zerlegt.

In der Rothgluth wird es in metaphosphorsaures Calcium übergeführt:

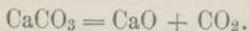


Das sogenannte Superphosphat, welches als Düngmittel Anwendung findet, ist mit Schwefelsäure zersetztes neutrales Calciumphosphat, also ein Gemenge von primärem Calciumphosphat mit Gips.

**Kohlensaures Calcium, Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$  (*Calcaria carbonica*).** Das Calciumcarbonat kommt ausserordentlich verbreitet in der Natur vor. In grossen Rhomboëdern oder hexagonalen Formen krystallisirt bildet es den Kalkspath (Isländischer Doppelspath), in rhombischen Säulen krystallisirt den Aragonit. Es ist also dimorph. Ferner kommt es in kleinen in einander gewachsenen Krystallen, körnig, vor und bildet den Marmor, dann nicht deutlich krystallisirt, dicht, in ganzen Gebirgsmassen, und bildet den (meist durch fremde Beimengungen verunreinigten) Kalkstein. Das Calciumcarbonat ist ferner in der Ackererde und im Brunnenwasser enthalten. Im Wasser ist es nur durch die in demselben nie fehlende freie Kohlensäure (als primäres Salz) gelöst und scheidet sich daher beim Verdunsten der Kohlensäure ab. Auf diese Weise, durch Ausscheidung aus wässriger Lösung, entstehen der Sprudelstein (Karlsbad) Kalktuff, Tropfstein oder Stalaktit, der Kalksinter etc. Im Organismus der Pflanzen und Thiere ist Cal-

ciumcarbonat enthalten, es findet sich daher in der Pflanzenasche, macht einen bedeutenden Bestandtheil der Knochen aus, und die Schalen der Weichthiere (Muscheln etc.), die Eierschalen bestehen aus fast reinem Calciumcarbonat. Solche Schalen von mikroskopisch kleinen Muscheln haben sich an manchen Seeküsten zu ganzen Felsmassen aufgehäuft und bilden die Kreidefelsen. Die Kreide ist also nichts anderes als Calciumcarbonat.

Auf chemischem Wege wird das Calciumcarbonat erhalten, wenn zu einer Calciumsalzlösung ein kohlen-saures Alkali gesetzt wird, und bildet dann einen weissen, amorphen Niederschlag, der bald krystallinisch wird und, wenn er bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt worden ist, unter dem Mikroskop die Form des Kalkspaths, bei Siedehitze dagegen die des Aragonits zeigt. Es ist in reinem Wasser fast völlig unlöslich, in kohlen-säurehaltigem etwas löslich, ist geruch- und geschmacklos, durch Säuren unter Kohlen-säure-entwicklung, daher unter starkem Aufbrausen, zersetzbar. In Hellrothgluth verliert es Kohlen-säure und geht in Calciumoxyd über:



Darauf beruht das Brennen des Kalks.

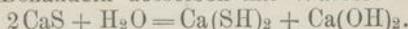
**Kieselsaures Calcium, Calciumsilicat,  $\text{CaSiO}_3$ ,** kommt in der Natur als Wollastonit vor. Ausserdem kommt Calciumsilicat neben anderen Silicaten in ausserordentlich vielen Mineralien vor.

Das Glas ist ein Gemenge von Calciumsilicat und Natrium-silicat oder Kaliumsilicat, nebst freiem Kieselsäureanhydrid. Das gewöhnliche Glas (zu Fenstern, Spiegeln, Geräthen) enthält fast immer Natrium-silicat, es ist leichter schmelzbar als das Kalium-calciumglas. Das Glas wird durch Zusammenschmelzen von Quarz mit gebranntem Kalk und Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat dargestellt. Je reiner die verwendeten Materialien waren, desto reiner, weisser ist das Glas. Für das ordinäre Glas werden aber unreine, fast immer eisenhaltige Materialien verwendet, dadurch wird das Glas grün gefärbt. Durch einen Zusatz von Braunstein (wodurch Mangansilicat entsteht und das Glas violett gefärbt wird), wird sowohl das Eisenoxydsilicat, welches das Glas sehr stark grün färbt, zu Eisenoxydsilicat, welches das Glas nur schwach gelb zu färben im Stande ist, oxydirt, als auch die von nicht zersetztem Eisenoxydsilicat herrührende grüne Farbe aufgehoben (violett und grün sind Complementärfarben und heben einander auf). Für optische Zwecke und zur Imitation von Edelsteinen ersetzt man

das Calcium durch Blei, indem man Mennige oder Bleiweiss (s. später) zusetzt. Man erhält dadurch ein sehr glänzendes, das Licht stark brechendes, leicht schmelzbares Glas (Krystallglas, Flintglas).

**Schwefelcalcium, Calciumsulfid, CaS**, entsteht durch Glühen von Calciumsulfat im Wasserstoffstrome oder mit Kohle. Es ist eine gelblich-weiße Masse, welche die Eigenschaft besitzt, im Dunkeln einige Zeit zu leuchten, nachdem sie dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen ist.

**Calciumsulfhydrat, Ca(SH)<sub>2</sub>**, entsteht aus dem Calciumsulfid beim Behandeln desselben mit Wasser:



Es besitzt die Eigenschaft, die Haare in eine gallertartige Masse zu verwandeln.

In den Gasfabriken entsteht durch die Destillation schwefelkieshaltiger Steinkohlen Schwefelwasserstoff. Um diesen zu entfernen wird in vielen Gasfabriken das Leuchtgas über gelöschten Kalk geleitet, und es entsteht Calciumsulfhydrat. Diese Masse (Gaskalk) wird in der Gerberei zum Entwollen von Schaffellen benutzt. Dieselbe Wirkung besitzt eine Mischung von gelöschtem Kalk und Auripigment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), welche im Orient unter dem Namen Rhusma zur Entfernung des Barthaars benutzt wird:



Wird ein inniges Gemenge von Kalk und Schwefel im bedeckten Tiegel geglüht, so erhält man eine graue Masse, Kalkschwefelleber, welche ein Gemenge von Calciumsulfat, Calciumsulfid und Calciumpolysulfiden ist. Ebenso erhält man durch Kochen von gelöschtem Kalk mit Schwefel eine tiefgelbe Flüssigkeit, ein Gemenge von unterschwefligsaurem Calcium und Calciumpolysulfiden. Beide werden durch Säuren zersetzt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff scheidet sich Schwefel in höchst fein vertheiltem Zustande und daher fast weiss aus, der in der Medicin unter dem Namen *Sulfur præcipitatum, lac sulfuris* Anwendung findet. Man erhält jedoch diesen fast weissen gefällten Schwefel nur dann, wenn man die Säure (Salzsäure), in die gelbe Flüssigkeit der Schwefelleber giesst. Setzt man umgekehrt die gelbe Flüssigkeit zur überschüssigen Säure, so erhält man das gelbe, flüssige Wasserstoffsulfid.

### Strontium Sr.

Atomgewicht 87.5

Das Strontium kommt in der Natur als Carbonat (Strontianit, nach der Stadt Strontian in Schottland benannt) und als Sulfat (Coelestin, wegen seiner meist bläulichen Färbung so genannt) vor.

Das Metall wird wie das Calcium dargestellt, ist messinggelb, zersetzt das Wasser und besitzt das specifische Gewicht 2.5.

Von Verbindungen des Strontiums sind zu erwähnen:

**Strontiumchlorid**,  $\text{SrCl}_2$ , durch Zersetzen des Strontiumcarbonats mittelst Salzsäure dargestellt, krystallisirt mit  $6\text{H}_2\text{O}$ , ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich löslich. An feuchter Luft zerfliesst es.

**Strontiumoxyd**,  $\text{SrO}$ , durch Glühen des Strontiumnitrats zu erhalten, ist eine grauweisse unschmelzbare Masse, die durch Wasser unter starker Erhitzung in Strontiumhydrat übergeführt wird. Das Strontiumhydrat  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  krystallisirt aus heissem Wasser mit  $8\text{H}_2\text{O}$  in durchsichtigen an der Luft verwitternden quadratischen Krystallen, die in 50 Th. kalten, in 2.5 Th. kochenden Wassers löslich sind.

**Strontiumsulfat**,  $\text{SrSO}_4$ , kommt als Coelestin in der Natur vor und wird auf Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung irgend eines Strontiumsalzes als weisser, in Wasser fast vollständig unlöslicher Niederschlag erhalten.

**Strontiumnitrat**,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , durch Umsetzung zwischen Strontiumchlorid und Natriumnitrat zu erhalten, krystallisirt in der Wärme in Octaëdern, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und wird in der Feuerwerkerei zur Darstellung der Rothfeuer benutzt.

**Strontiumcarbonat**,  $\text{SrCO}_3$ , kommt in der Natur vor und wird auf Zusatz eines löslichen kohlen sauren Salzes zur Lösung eines Strontiumsalzes als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Beim Glühen wird es, aber schwieriger als das Calciumcarbonat, unter Entweichen von Kohlensäure zu Strontiumoxyd zersetzt.

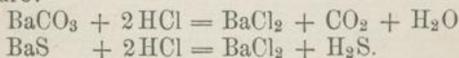
**Barium Ba.**

Atomgew. 137.

Das Barium kommt wie das Strontium als Carbonat (Witherit) und als Sulfat (Schwerspath) in der Natur vor. Das Metall wird wie das Calcium dargestellt, ist hellgelb gefärbt und zersetzt das Wasser.

Von seinen Verbindungen sind zu erwähnen:

**Bariumchlorid**,  $\text{BaCl}_2$  (*Barium chloratum*), welches mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in grossen rhombischen, nicht zerfliesslichen und nicht verwitternden Tafeln krystallisirt. Es ist in zwei Theilen Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, und wirkt giftig. Seine Darstellung geschieht entweder durch Auflösen des Witherits (Bariumcarbonat) oder des (durch Glühen des Schwerspaths mit Kohle zu erhaltenden) Bariumsulfids  $\text{BaS}$  in Salzsäure:



**Bariumoxyd**,  $\text{BaO}$ , wird durch Glühen des salpetersauren Bariums erhalten, ist eine grauweisse amorphe Masse und verwandelt sich durch Wasser unter sehr starker Erwärmung in

**Bariumhydrat**,  $\text{Ba(OH)}_2$ , welches mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in grossen Blättern krystallisirt, in 20 Theilen kalten, 3 Theilen kochenden Wassers löslich ist und in seiner wässerigen Lösung Kohlensäure aus der Luft anzieht und allmählig als Carbonat aus der Lösung sich ausscheidet. Das krystallisirte Bariumhydrat verwittert an der Luft, indem es 7  $\text{H}_2\text{O}$  verliert, wird beim Erhitzen wasserfrei, schmilzt in gelinder Glühhitze, kann aber auch durch sehr heftiges Glühen nicht in Bariumoxyd zurückverwandelt werden.

Leitet man über schwach glühendes Bariumoxyd atmosphärische Luft oder Sauerstoff, so nimmt das Oxyd noch ein Atom Sauerstoff auf und verwandelt sich in

**Bariumsuperoxyd**,  $\text{BaO}_2$ , ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches von verdünnten Säuren unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 87)

$\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  
zersetzt wird. In starker Rothgluth giebt es wieder ein Atom Sauerstoff ab und geht in Bariumoxyd über.

**Bariumsulfat**,  $\text{BaSO}_4$ , kommt in der Natur als Schwer-

spath in rhombischen Säulen krystallisirt vor und wird auf Zusatz von Schwefelsäure oder eines löslichen Sulfats zur Lösung eines Bariumsalzes als weisses, in Wasser völlig unlösliches Pulver erhalten. Durch Glühen mit Kohle wird es in Schwefelbarium verwandelt. Das gefällte Bariumsulfat wird unter dem Namen Permanentweiss, Blanc fix, als Deckfarbe angewendet.

**Bariumnitrat**,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , aus Bariumcarbonat oder Bariumsulfid mit Salpetersäure zu erhalten, krystallisirt in Octaëdern, ist erst in 12 Th. kalten Wassers, viel schwerer in salpetersäurehaltigem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich und dient in der Feuerwerkerei zur Darstellung von Grünfeuer.

**Bariumcarbonat**,  $\text{BaCO}_3$ , kommt in der Natur vor und wird auf Zusatz eines löslichen kohlen-sauren Salzes zur Lösung eines Bariumsalzes als weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag erhalten. In der Weissgluth wird es nur zum Theil in Bariumoxyd und Kohlensäure zersetzt.

#### Charakteristik der alkalischen Erden.

Die alkalischen Erdmetalle verbinden sich wie die Alkalimetalle mit Begierde mit Sauerstoff und zersetzen das Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Die Energie mit der sie das Wasser zersetzen, steigt mit zunehmendem Atomgewicht. Ihre Hydrate sind starke Basen, wie die Alkalien, jedoch schwer löslich in Wasser (Bariumhydrat am leichtesten, Calciumhydrat am schwersten.) (Durch Glühen wird Bariumhydrat nicht verändert, Strontiumhydrat verwandelt sich zum Theil, Calciumhydrat vollständig in das Oxyd). Ihre Carbonate werden durch starke Hitze in Kohlensäure und die Oxyde zerlegt (beim Bariumcarbonat geschieht dies unvollständig). Wir sehen demnach, dass das Barium den Alkalimetallen am nächsten, das Calcium am wenigsten nahe steht, während das Strontium in seinen Eigenschaften zwischen Ba und Ca in der Mitte steht. Dagegen unterscheiden sie sich noch von den Alkalien dadurch, dass ihre Carbonate unlöslich, ihre Sulfate entweder unlöslich ( $\text{BaSO}_4$ ), oder doch schwer löslich ( $\text{CaSO}_4$ ) in Wasser sind. Die Hydrate ziehen aus der Luft begierig Kohlensäure an, zerfliessen jedoch nicht.

### Erkennung der alkalischen Erden in ihren Verbindungen.

1) Die Carbonate der Alkalien erzeugen in den Salzlösungen dieser drei Elemente einen weissen, amorphen Niederschlag.

2) Schwefelsäure oder lösliche Sulfate erzeugen ebenfalls eine weisse Fällung. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in zu verdünnten Kalksalzlösungen keine Fällung entsteht, weil das erzeugte Calciumsulfat nur schwerlöslich, nicht unlöslich in Wasser ist.

3) Ammoniumoxalat (eine organische Verbindung) erzeugt ebenfalls eine weisse Fällung in den Salzlösungen aller drei Elemente. Das aus Calciumsalzen entstehende Calciumoxalat ist in freier Essigsäure und Oxalsäure unlöslich.

4) Kieselfluorwasserstoffsäure und Kaliumchromat (s. bei Chrom) erzeugen in Bariumsalzlösungen Niederschläge, erstere einen weissen (kieselfluorwasserstoffsaures Barium), letzteres einen gelb gefärbten (Bariumchromat).

5) Die nicht leuchtende Flamme des Bunsen'schen Brenners wird durch Calciumverbindungen gelbroth, durch Strontiumverbindungen roth, durch Bariumverbindungen grün gefärbt. Ausserdem können die drei Elemente noch durch die Spectralanalyse von einander unterschieden werden.

### Magnesium Mg.

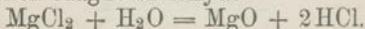
Atomgewicht 24.

Das Magnesium kommt in der Natur vorzüglich als Carbonat (Magnesit) vor und bildet mit Calciumcarbonat verbunden ganze Gebirgsmassen, den Dolomit. Dann kommt es als Silicat in sehr vielen Mineralien vor, von denen der Talk, Speckstein, Meerschäum, hervorzuheben sind. Als Chlorid, Sulfat und Nitrat kommt es in den sog. Bitterwässern vor, denen es den bitteren Geschmack verleiht, weshalb es selbst Bittererde genannt worden ist. Endlich ist es ein selten fehlender Begleiter des Calciums.

Das Magnesiummetall wird durch Glühen von Magnesiumchlorid mit Natrium dargestellt. Es ist ein silberweisses, stark glänzendes, an der Luft allmählig matt werdendes Metall, welches sich hämmern, feilen, zu dünnem Blech auswalzen und zu Draht ausziehen lässt. Sein spec. Gew. ist 1.75. Es zersetzt das Wasser nicht, selbst in der Hitze findet kaum eine Einwirkung statt, weil das Magnesiumhydrat, welches bei dieser Reaction entsteht, in Wasser unlöslich ist und das Magnesium als schützende Decke umgiebt. In verdünnten Säuren dagegen löst es sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Beim Erhitzen bis zur Rothgluth verbrennt es mit stark glänzendem violetten Licht. Ebenso verbrennt es im Chlorgas, Brom-, Jod- und Schwefeldampf.

Die Verbindungen des Magnesiums besitzen, so weit sie in Wasser löslich sind, stark bitteren Geschmack und wirken abführend. In chemischer Beziehung weichen die meisten zu sehr von den Verbindungen der alkalischen Erden ab, als dass das Magnesium zu diesen gezählt werden könnte. Andererseits sind manche Magnesiumverbindungen den entsprechenden Calciumverbindungen sehr ähnlich, so dass das Calcium als Uebergangsglied von der Gruppe der alkalischen Erden zu der des Magnesiums betrachtet werden muss.

**Magnesiumchlorid**,  $MgCl_2$ , findet sich in vielen Mineralquellen, krystallisirt wie das Calciumchlorid mit  $6H_2O$  und wird durch Zersetzen des Magnesiumcarbonats mit Salzsäure dargestellt. Es ist dem Chlorcalcium isomorph und wie dieses zerfliesslich. Von seinem Krystallwasser lässt sich das Chlormagnesium durch Erhitzen nicht ohne Zersetzung zu erlösen befreien. Es entweicht nämlich dabei Salzsäure und man erhält schliesslich Magnesiumoxyd:



Dagegen erhält man leicht wasserfreies Magnesiumchlorid, wenn man der Lösung desselben Ammoniumchlorid hinzufügt. Es bildet sich eine Doppelverbindung von Magnesiumchlorid mit Ammoniumchlorid  $MgCl_2 + NH_4Cl + 6H_2O$ , welche beim Erhitzen zuerst das Krystallwasser, und bei ca.  $460^\circ$  auch das Chlorammonium verliert und wasserfreies Chlormagnesium zurücklässt. Das wasserfreie Chlormagnesium wird zur Darstellung des Magnesiummetalls benutzt.

Wie mit Chlorammonium bildet das Magnesiumchlorid auch

mit Chlorkalium ein Doppelsalz:  $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$ , welches unter dem Namen Carnallit, und ebenso mit Chlorcalcium:  $2MgCl_2 + CaCl_2 + 12H_2O$ , welches unter dem Namen Tachhydrit in Stassfurth in beträchtlicher Quantität vorkommt.

Das Magnesiumchlorid verbindet sich mit Magnesiumoxyd in verschiedenen Verhältnissen zu sog. Oxychloriden. Rührt man Magnesiumoxyd mit einer conc. Lösung von Magnesiumchlorid zusammen, so erhält man eine plastische, schnell erhärtende Masse.

**Magnesiumoxyd**,  $MgO$ , Bittererde, *Magnesia*, *Magnesia usta*, wird durch Glühen des sog. basisch kohlen-sauren Magnesiums dargestellt und ist ein weisses, lockeres, un-schmelzbares, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. Mit Wasser vereinigt es sich ohne bedeutende Temperaturerhöhung allmählig zu Magnesiumhydrat  $Mg(OH)_2$ .

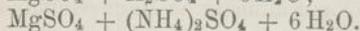
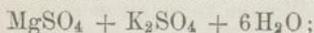
Das **Magnesiumhydrat**,  $Mg(OH)_2$ , entsteht auch als weisse, amorphe Fällung beim Vermischen von Magnesiumsalzlösungen mit Kalilauge oder Natronlauge. Es ist in reinem Wasser so gut wie unlöslich, ist jedoch im Stande rothes Lakmuspapier zu bläuen. In Salmiaklösung ist es dagegen leicht löslich. An der Luft zieht es Kohlensäure an, und beim Erhitzen verwandelt es sich in Magnesiumoxyd.

**Magnesiumcarbonat**,  $MgCO_3$ , ist der in der Natur vorkommende Magnesit. Dagegen erhält man kein reines Magnesiumcarbonat, sondern nur ein Gemenge von Magnesiumcarbonat mit Magnesiumhydrat, wenn man eine Lösung irgend einer Magnesiumverbindung mit Kalium- oder Natriumcarbonat versetzt. Der entstehende Niederschlag, welcher weiss, amorph und voluminös ist, heisst basisch kohlen-saures Magnesium, *Magnesia alba*, und wechselt in seiner Zusammensetzung je nach der Art der Darstellung. Er wird so locker als möglich darzustellen gesucht und ist ein wichtiges Arzneimittel.

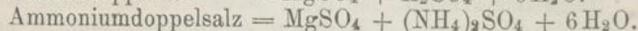
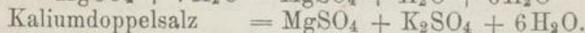
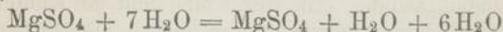
Lässt man das durch Kalium- oder Natriumcarbonat erzeugte basische Magnesiumcarbonat mit dem Fällungsmittel mehrere Tage lang zusammen, so verwandelt es sich in neutrales Magnesiumcarbonat,  $MgCO_3 + 3H_2O$ , welches jedoch schon beim Kochen mit Wasser Kohlensäure verliert und in basisches Salz sich zurückverwandelt.

**Magnesiumsulfat**,  $MgSO_4 + 7H_2O$ , Bittersalz, *Magnesia sulfurica*, wird durch Auflösen von Magnesiumcarbonat in verdünnter Schwefelsäure erhalten. In der Natur kommt es im Meerwasser, in vielen Mineralquellen (Bitterwässer),

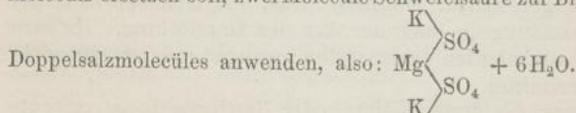
endlich bei Stassfurth als Kieserit (mit wechselnden Mengen Krystallwasser) vor. Es krystallisirt in farblosen, vierseitigen, rhombischen Prismen mit 7 Mol.  $H_2O$  und ist in Wasser leicht löslich (bei  $0^\circ$  in ca. 2 Theilen, bei  $100^\circ$  in weniger als einem Theile). Es besitzt einen unangenehm bitteren und salzigen Geschmack. Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  verliert es 6 Mol. Wasser, das letzte Mol. aber erst über  $250^\circ$ , so dass dieses letzte Molecül fester gebunden ist, als das übrige Krystallwasser. Das Magnesiumsulfat verbindet sich auch mit den Sulfaten der Alkalien zu Doppelsalzen, z. B. mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat:



Die Doppelsalze des Magnesiumsulfats, welche stets 6 Mol. Krystallwasser enthalten, verlieren alle 6 Mol. leicht bei  $150^\circ$ , so dass man annehmen kann, es sei bei ihnen ein Mol. Wasser des Magnesiumsulfats durch Alkalisulfat vertreten:



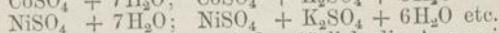
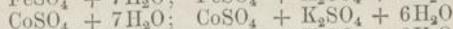
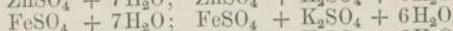
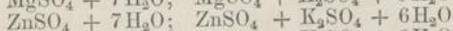
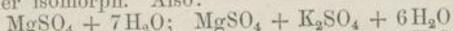
Diese Doppelsalze haben wir schon in der Einleitung zu den Metallen (s. S. 190) kurz angedeutet. Wir könnten uns ihre Constitution gerade so denken, wie die des Kaliumnatriumsulfats,  $KNaSO_4$  (s. S. 213), dass also die beiden H der Schwefelsäure durch verschiedene Metalle ersetzt sind. Aber freilich müssen wir, da das Magnesiumatom zweiwerthig ist und es nur ein H des Schwefelsäuremolecüls ersetzen soll, zwei Molecüle Schwefelsäure zur Bildung eines



In den beiden Schwefelsäuremolecülen ist je ein H durch K und das andere H durch die äquivalente Menge Magnesium ( $\frac{1}{2}$  Mg) ersetzt.

Die Eigenthümlichkeit des Magnesiumsulfats, von seinen 7 Mol. Krystallwasser ein Mol. erst bei höherer Temperatur zu verlieren als die übrigen sechs, und ebenso seine Fähigkeit, Doppelsalze mit den Alkalisulfaten zu erzeugen, werden wir bei den Sulfaten vieler anderer Metalle wiederfinden, namentlich bei dem Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan etc. Das Magnesiumsulfat ist sowohl in seiner Zusammensetzung den Sulfaten dieser Metalle ähnlich,

als auch in seiner Krystallform (isomorph), und ebenso sind die Doppelsalze dieser Elemente einander analog zusammengesetzt und mit einander isomorph. Also:



Ausser den Kaliumdoppelsalzen sind natürlich die Ammoniumdoppelsalze aller dieser Metalle bekannt und einander entsprechend zusammengesetzt.

**Magnesiumphosphat**,  $\text{MgHPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , erhält man beim Vermischen einer Lösung von Magnesiumsulfat mit Natriumphosphat als einen in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag. Dagegen erhält man eine in Wasser so gut wie unlösliche Verbindung, wenn ausserdem noch Ammoniak hinzugefügt wird. Der Niederschlag hat alsdann die Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , ist also ein tertiäres Phosphat, in welchem 2H der Phosphorsäure durch Mg, das dritte durch  $\text{NH}_4$  ersetzt ist. Dieses Salz, das **Ammoniummagnesiumphosphat**, scheidet sich aus faulendem Harn ab und findet sich im Guano, zuweilen auch im Thierkörper als Hauptbestandtheil der Darm- und Harnsteine. Beim Erhitzen verliert es zuerst Wasser, dann Ammoniak und verwandelt sich in Magnesiumpyrophosphat.

Die meisten Verbindungen des Magnesiums sind, auch wenn sie in Wasser unlöslich sind, in Salmiaklösung löslich. Wenn zu einer Lösung von Magnesiumsulfat Chlorammonium und darauf z. B. Natriumcarbonat gesetzt wird, so erhält man keine Fällung von basischem Magnesiumcarbonat. Eine Ausnahme davon macht das Ammonium-Magnesiumphosphat, und dieses Salz ist daher die charakteristischste Verbindung des Magnesiums.

Der Phosphorsäure analog verhält sich die Arsensäure. Setzt man zu einer Lösung eines arsensauren Salzes eine Magnesiumsalzlösung, so erhält man das schwer lösliche secundäre arsensaure Magnesium,  $\text{MgHAsO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , fügt man jedoch noch Ammoniak hinzu, so entsteht das arsensaure Ammonium-Magnesium,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches in Wasser so gut wie unlöslich ist.

#### Charakteristik und Erkennung des Magnesiums und seiner Verbindungen.

Das Magnesiummetall unterscheidet sich von den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden dadurch, dass es das

Wasser in der Kälte gar nicht zersetzt, sondern erst in der Hitze, und dass sein Hydrat sowohl wie sein Carbonat leicht in das Oxyd übergeht. Ferner ist es durch die Leichtlöslichkeit seines Sulfats in Wasser von den alkalischen Erden streng geschieden. Dagegen steht es letzteren nahe durch den Isomorphismus (und die Unlöslichkeit) seines Carbonats, des Magnesits, welcher wie Kalkspath in Rhomboëdern krystallisirt und mit Kalkspath gemeinschaftlich den Dolomit liefert. Ferner krystallisirt das Magnesiumchlorid mit  $6\text{H}_2\text{O}$  wie Calciumchlorid und ist wie dieses zerfliesslich.

In seinen Verbindungen wird es leicht durch die folgenden Reactionen erkannt.

1) Die Lösungen der Alkalihydrate bringen in Magnesiumsalzlösungen einen weissen amorphen Niederschlag von Magnesiumhydrat hervor. Hat man zu der Magnesiumsalzlösung vorher Salmiaklösung hinzugefügt, so entsteht keine Fällung.

2) Die Carbonate der Alkalien bringen in Magnesiumsalzen eine weisse amorphe Fällung von basischem Magnesiumcarbonat hervor, die bei Gegenwart von Salmiak in der Lösung nicht erscheint.

3) Auf Zusatz von Natriumphosphat oder Natriumarseniat entsteht selbst bei Gegenwart von Salmiak, wenn man Ammoniak vorher hinzugefügt hat, eine weisse, krystallinische Fällung von Magnesium-Ammoniumphosphat oder -arseniat.

---

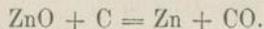
### Zink Zn.

Atomgewicht 65.

Das Zink kommt in der Natur als Zinkcarbonat (edler Galmei), als Zinksilicat (Kieselzinkerz, Kieselgalmei) und als Zinksulfid (Zinkblende), vor. Es wird hauptsächlich als Metall verwendet und daher im Grossen dargestellt, verhüttet. Die Zinkerze enthalten fast alle eine geringe Menge Cadmium.

Die Verhüttung des Zinks geschieht in der Weise, dass man das Erz (gewöhnlich edler Galmei, seltener die beiden anderen) an der Luft glüht, röstet, und so Zinkoxyd her-

stellt. Dieses wird alsdann gemahlen und mit Kohle gemischt in eigenthümlich geformten Gefässen zur Weissgluth erhitzt, wobei das Zink destillirt und in einer Vorlage sich verdichtet:



Zuerst destillirt das im Zinkerz enthaltene Cadmium nebst etwas Zink, welches sich durch die in den Gefässen enthaltene Luft theilweise wieder oxydirt und als feiner Staub in die Vorlage kommt. Dieser wird getrennt aufgefangen und aus ihm das Cadmium gewonnen (siehe S. 251). Man legt alsdann eine zweite Vorlage vor, in welche das Zink hineindestillirt, darin allmähig schmilzt und aus derselben in grosse viereckige Platten gegossen wird.

Das Zink ist ein bläulich weisses, auf dem Bruch grosskrystallinisches Metall, bei gewöhnlicher Temperatur spröde, bei 100° dehnbar, und bei 200° wieder spröde. Seine Verarbeitung (namentlich zu grösseren Gefässen und zu Platten) geschieht daher bei über 100°. Sein spec. Gew. ist 7.1. Es schmilzt bei 412° und destillirt bei ca. 1000°. An der Luft wird seine Oberfläche bald matt, die entstandene Oxydschicht schützt jedoch das Zink vor weiterer Oxydation. An der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt fängt es Feuer und verbrennt mit glänzender Flamme zu Zinkoxyd. In der Hitze zersetzt das Zink langsam das Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Selbst von verdünnten Säuren wird es leicht gelöst, und zwar von Salzsäure und Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff, von Salpetersäure hingegen ohne Wasserstoffentwicklung, da der entstehende Wasserstoff die Salpetersäure (bis zu Ammoniak) reducirt. Auch in kochender Kali- und Natronlauge löst sich das Zink unter Wasserstoffentwicklung auf.

#### Verbindungen des Zinks.

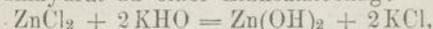
**Zinkchlorid**,  $\text{ZnCl}_2$ , *Zincum chloratum*, wird durch Auflösen von Zink in Salzsäure und Abdampfen der Lösung erhalten. Es ist eine weisse, in Wasser sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Masse, die auch in Alkohol löslich ist. Es wirkt stark ätzend.

Analog dem Magnesiumchlorid vereinigt auch das Zinkchlorid sich mit Zinkoxyd zu Oxychloriden und giebt, wenn in eine conc.

Zinkchloridlösung Zinkoxyd eingerührt wird, eine plastische, schnell erhärtende Masse, welche in der Zahnheilkunde zu Plomben verwendet wird.

**Zinkoxyd**,  $\text{ZnO}$ , entsteht beim Verbrennen des Zinks an der Luft, oder beim Glühen des basischen Zinkcarbonats und ist ein weisses, beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss werdendes Pulver. Es ist feuerbeständig, unschmelzbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Es dient in der Technik mit trocknenden Oelen verrieben als weisse Deckfarbe und heisst Zinkweiss.

**Zinkhydrat**,  $\text{Zn(OH)}_2$ , entsteht auf Zusatz von Kalium- oder Natriumhydrat zu einer Zinksalzlösung:



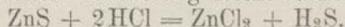
und ist ein weisser, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag. Beim Erhitzen verliert das Zinkhydrat leicht ein Molecül Wasser und geht in Zinkoxyd über.

**Zinksulfat**,  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , *Zincum sulfuricum*, weisser Vitriol, wird entweder durch Rösten der Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) und Auslaugen des Röstproducts mit Wasser, oder durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung erhalten. Es krystallisirt in denselben Formen wie das Bittersalz mit 7 Mol. Wasser, von denen es 6 Mol. bei  $100^\circ$  verliert. Es löst sich leicht in Wasser (in  $2\frac{1}{2}$  Theilen bei gew. Temp.) und schmilzt beim Erhitzen in seinem eigenen Krystallwasser. Es ist geruchlos, von säuerlichem, metallischem Geschmack und röthet Lakmus.

Mit den Alkalisulfaten bildet es schön krystallisirende Doppelsalze, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten (vergl. Magnesiumsulfat).

**Zinkcarbonat**,  $\text{ZnCO}_3$ , kommt als Galmei in der Natur vor. Auf Zusatz von Natriumcarbonat zu einer Zinksalzlösung entsteht eine weisse Fällung, welche eine Verbindung von Zinkcarbonat mit Zinkhydrat ist (basisches Zinkcarbonat,  $2\text{ZnCO}_3 + 3\text{Zn(OH)}_2$ ).

**Zinksulfid**,  $\text{ZnS}$ , kommt als Zinkblende in der Natur vor und wird auch auf Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu einer neutralen Zinksalzlösung als weisser Niederschlag erhalten, der in Säuren (Essigsäure ausgenommen) unter Zersetzung leicht löslich ist:



Die weisse Farbe des gefällten Zinksulfids ist für Zink charakteristisch, da kein anderes Element ein in Wasser unlösliches weisses Sulfid bildet.

#### Charakteristik des Zinks und seiner Verbindungen.

Das Zink steht in jeder Beziehung dem Magnesium sehr nahe. Wie dieses zersetzt es als Metall das Wasser auch in der Hitze nur schwierig und löst sich leicht in Säuren auf. Sein Chlorid ist wie das Magnesiumchlorid an der Luft zerfliesslich, sein Hydrat geht in der Hitze leicht in Oxyd über, sein Carbonat ist isomorph mit dem Magnesit, und durch kohlen saure Alkalien wird es in Form von basischem Carbonat gefällt. Endlich verhält sich noch sein Sulfat genau wie das Magnesiumsulfat nach jeder Richtung hin.

In seinen Verbindungen wird das Zink durch folgende Reactionen erkannt:

1) Die Alkalihydrate bringen in Zinksalzlösungen eine weisse Fällung (Zinkhydrat) hervor, die in einem Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder löst.

2) Die Carbonate der Alkalien bringen eine weisse Fällung von basischem Zinkcarbonat hervor.

3) Schwefelwasserstoff erzeugt in neutralen oder alkalischen Lösungen von Zinksalzen eine weisse Fällung von Zinksulfid, die in Essigsäure unlöslich, in anderen Säuren unter Zersetzung leicht löslich ist. In sauren Lösungen (ausgenommen sind die essigsauren) entsteht daher durch Schwefelwasserstoff keine Fällung.

Auf den Organismus wirken die Zinkverbindungen adstringirend, ätzend und in grösseren Gaben brechen erregend.

---

#### Cadmium Cd.

Atomgewicht 112.

Das Cadmium kommt in geringer Menge in den Zink-erzen vor und ist, da es leichter destillirt als das Zink, in den ersten Destillationsproducten des Zinks enthalten.

Es ist ein weisses, sehr dehnbares Metall, vom spec. Gew. 8.7, das an der Luft sich nicht verändert, bei 315° schmilzt, bei 860° destillirt, beim Erhitzen an der Luft zu

Cadmiumoxyd verbrennt und in selbst verdünnten Säuren sich auflöst.

Von Verbindungen des Cadmiums sind erwähnenswerth:

**Cadmiumoxyd**,  $\text{CdO}$ , ein braunes, nicht schmelzbares und nicht flüchtiges Pulver;

**Cadmiumhydrat**,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , ein weisser Niederschlag, der auf Zusatz von Kalium- oder Natriumhydrat zu einer Cadmiumsalzlösung entsteht;

**Cadmiumsulfat**,  $\text{CdSO}_4$ , *Cadmium sulfuricum*, welches in farblosen, prismatischen, an der Luft verwitternden Krystallen mit  $2\frac{2}{3}$  Mol. Wasser krystallisirt ( $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ) und in Wasser leicht löslich ist.

Das Cadmiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalien Doppelsalze, welche die Zusammensetzung:  $\text{CdSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  etc. besitzen und sowohl ihrer Zusammensetzung als ihrer krystallographischen Form wegen analog den Magnesium- und Zinkdoppelsalzen sind. Dadurch gehört das Cadmium zur Magnesiumgruppe.

**Cadmiumsulfid**,  $\text{CdS}$ , welches auf Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu einem Cadmiumsalze entsteht, ist gelb (wie Arsensulfid), in verdünnten Säuren unlöslich, in concentrirteren dagegen unter Zersetzung löslich, in Ammoniumsulfid vollkommen unlöslich (Unterscheidung von Arsensulfid). Das Cadmiumsulfid wird als gelbe Malerfarbe benutzt.

Das Cadmium bildet mit anderen leicht schmelzbaren Metallen (Zinn, Wismuth, Blei) sehr leicht schmelzbare Legirungen, So wird eine Legirung von 8 Th. Blei, 15 Th. Wismuth, 4 Th. Zinn und 3 Th. Cadmium schon bei  $65^\circ$  flüssig (Wood'sches Metall).

#### Charakteristik des Cadmiums und seiner Verbindungen.

Das Cadmium gehört zu den leicht flüchtigen Metallen. Es siedet bei ca.  $860^\circ$ , und man hat es deshalb auch im Dampfzustande wägen können. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist zu 56 gefunden worden, also halb so gross, wie man es hätte erwarten sollen. Demnach ist sein Moleculargewicht =  $2 \times 56 = 112$ , d. h. gleich seinem Atomgewicht, oder: ein Molecül Cadmium besteht aus nur einem

Atom. Diese Unregelmässigkeit der Moleculargrösse werden wir beim Quecksilber wiederfinden, und es ist höchst wahrscheinlich, dass alle Metalle dieser Gruppe vom Magnesium bis zum Nickel dieselbe theilen.

In seinen Verbindungen unterscheidet sich das Cadmium vom Zink vorzüglich dadurch, dass sein Sulfat nicht mit 7 Mol.  $H_2O$  krystallisirt, obwohl die Doppelsalze, die es als Sulfat bildet, regelmässig zusammengesetzt sind ( $CdSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$ ), und dass sein Sulfid in verdünnten Säuren unlöslich ist.

#### Reactionen der Cadmiumverbindungen:

1) Kalium- und Natriumhydrat bringen in den Cadmiumsalzlösungen eine weisse Fällung von Cadmiumhydrat hervor, die im Ueberschuss des Fällungsmittels sich nicht löst.

2) Ammoniak bringt ebenfalls eine weisse Fällung von Cadmiumhydrat hervor, die sich jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflöst.

3) Schwefelwasserstoff erzeugt selbst in sauren Lösungen der Cadmiumsalze eine gelbe Fällung von Schwefelcadmium, das sich in Ammoniumsulfid gar nicht, in concentrirten Säuren leicht löst.

4) Durch Cyankaliumlösung entsteht in Cadmiumsalzlösungen eine weisse Fällung, die sich in überschüssigem Cyankalium leicht auflöst. Aus einer solchen Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff alles Cadmium als Cadmiumsulfid gefällt (s. bei Kupfer).

## Beryllium Be.

Atomgewicht 9.4.

Das Beryllium kommt selten in der Natur, hauptsächlich im Beryll (Aluminium-Beryllium-Silicat, dessen grün gefärbte Varietät Smaragd, dessen bläulich grüne Aquamarin genannt wird) vor. Das Metall wird durch Glühen des Berylliumchlorids mit Natrium dargestellt, ist weiss, verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verbrennt jedoch in fein vertheiltem Zustande beim Glühen an der Luft mit grossem Glanze.

Von Berylliumverbindungen sind zu erwähnen:

Berylliumchlorid,  $BeCl_2$ , durch Glühen eines Gemenges

von Berylliumoxyd und Kohle im Chlorstrom zu erhalten, krystallisirt in farblosen, sehr zerfliesslichen Nadeln. Durch Auflösen des Oxyds in Salzsäure erhält man es mit  $4\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt, welches beim Erhitzen sich zersetzt und Berylliumoxyd wieder liefert:



Berylliumoxyd,  $\text{BeO}$ , wird direct aus dem Beryll erhalten und stellt ein lockeres, weisses Pulver dar.

Berylliumhydrat,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , ist ein weisser, durch Ammoniak in Beryllsalzlösung erzeugter Niederschlag.

Berylliumsulfat,  $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , farblose Quadratoctaëder. Krystallisirt aus saurer Lösung mit  $7\text{H}_2\text{O}$  in monosymmetrischen Krystallen und liefert Doppelsalze mit Kalium- etc. Sulfat von der Zusammensetzung  $\text{BeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Charakteristisch für die Berylliumsalze ist, dass

1) Kalium- und Natriumhydrat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag von Berylliumhydrat erzeugen,

2) Ammoniak denselben Niederschlag erzeugt, aber im Ueberschuss hinzugefügt, ihn nicht zu lösen vermag, endlich

3) Ammoniumcarbonat eine Fällung von Berylliumcarbonat hervorruft, die sich in überschüssig zugesetztem Ammoniumcarbonat leicht löst.

## Blei Pb.

Atomgewicht 207.

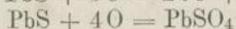
Das Blei kommt in der Natur vorzüglich in Verbindung mit Schwefel, als Bleiglanz, vor, seltener als Carbonat (Weissbleierz  $\text{PbCO}_3$ ), als Phosphat (Grünbleierz  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ), als Chromat (Rothbleierz  $\text{PbCrO}_4$ ), und als Molybdat (Gelbbleierz  $\text{PbMoO}_4$ ). Die Darstellung des metallischen Bleis geschieht nur aus dem Bleiglanz, und zwar nach zwei Methoden. Entweder wird derselbe mit Eisenabfällen in Oefen niedergeschmolzen, wodurch Eisensulfid und Bleimetall entsteht:



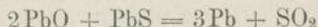
das ist die sog. Niederschlagarbeit.

(Es muss nämlich berücksichtigt werden, dass 56 Gewichtstheile Eisen, d. h. je ein Atom, 207 Gewichtstheile Blei, d. h. ebenfalls je ein Atom, aus dem Bleiglanz zu reduciren vermögen.)

Oder man röstet den Bleiglanz zum Theil, verwandelt auf diese Weise einen Theil des Bleisulfids in Bleioxyd (unter Entweichen von Schwefligsäureanhydrid) und in Bleisulfat:



und schmelzt darauf bei Luftabschluss die halbgeröstete Masse, wobei sowohl das Bleioxyd als auch das Bleisulfat auf das noch unzersetzte Bleisulfid einwirken und unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid metallisches Blei erzeugt wird:



Diese Operation nennt man die Röstarbeit. Da meistens der Bleiglanz geringe Mengen von Silbersulfid enthält, welches bei der Bleigewinnung als metallisches Silber in das Blei eingeht, so wird dieses, um das Silber zu gewinnen, oxydirt, verbrannt, und das so erhaltene Bleioxyd (Glätte) zur Wiedergewinnung des Bleies durch Glühen mit Kohle in metallisches Blei zurückverwandelt.

Das Blei ist ein bläulich graues, auf einer frischen Schnittfläche stark glänzendes, sehr weiches und dehnbares Metall. An der Luft verliert es seinen Glanz und wird mattgrau. Auf Papier erzeugt es einen grauen Strich. Sein spec. Gew. ist 11.4. Es schmilzt bei  $325^\circ$ , bedeckt sich im geschmolzenen Zustande mit einer grauen Haut (Bleiasche, wahrscheinlich eine niedrigere Oxydationsstufe) und verbrennt, noch höher erhitzt, zu gelbem Bleioxyd.

Mit reinem Wasser in Berührung oxydirt sich das Blei langsam, wenn zugleich die Luft Zutritt hat, zu Bleihydrat, welches sich in geringer Menge im Wasser auflöst. Dagegen löst es sich nicht auf, wenn im Wasser selbst kleine Quantitäten von Salzen, wie in dem gewöhnlichen Wasser, aufgelöst sind. Es ist diese Eigenschaft wohl zu beachten, wenn Bleiröhren zur Leitung von Wasser benutzt werden sollen.

Salzsäure und Schwefelsäure wirken wenig auf Blei ein, Salpetersäure löst es jedoch mit Leichtigkeit auf.

Aus seinen Verbindungen wird es durch Zink und Eisen metallisch gefällt (Bleibaum).

Von den Verbindungen des Bleies sind zu erwähnen:

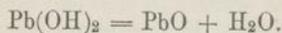
**Bleichlorid**,  $\text{PbCl}_2$ , welches als weisser Niederschlag erhalten wird, wenn concentrirtere Lösungen eines Bleisalzes und eines leicht löslichen Chlorids mit einander gemischt

werden. In kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, krystallisirt es aus der heissen Lösung in farblosen glänzenden Prismen. In der Rothgluth schmilzt es und erstarrt zu einer weissen, hornartigen Masse.

**Bleijodid**,  $PbJ_2$ , wird wie das Chlorid erhalten und ist diesem sehr ähnlich, nur ist es goldgelb gefärbt und noch viel schwerer in Wasser löslich, aus welchem es aus heiss gesättigter Lösung beim Erkalten in stark glänzenden, gelben, hexagonalen Blättern herauskrystallisirt.

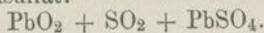
**Bleioxyd**,  $PbO$ , Glätte, *Lithargyrum*, Massicot, wird durch Verbrennen von Blei an der Luft dargestellt und bei der Scheidung des Silbers vom Blei in grossen Quantitäten gewonnen. Es wird auch durch Erhitzen von Bleinitrat erhalten und stellt ein gelbes oder rothgelbes Pulver dar, das beim Erhitzen schmilzt und zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Aus der Luft zieht es allmählig Kohlensäure an.

**Bleihydrat**,  $Pb(OH)_2$ , wird als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten, wenn die Lösung eines Bleisalzes mit einem Alkali versetzt wird. Es ist in Kali- und Natronlauge löslich, auch in geringer Quantität in reinem Wasser, und zieht aus der Luft schnell Kohlensäure an, sich in Carbonat verwandelnd. Beim Erhitzen verliert es Wasser und geht in Bleioxyd über:



Wird Bleioxyd längere Zeit an der Luft auf 300 - 400° erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine lebhaft roth gefärbte Substanz, welche **Mennige**, *Minium*, heisst und gewöhnlich die Zusammensetzung  $Pb_3O_4$  besitzt. Ueber 400° erhitzt verliert die Mennige wieder Sauerstoff und geht in Glätte über. Die Mennige ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd,  $PbO_2(Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2)$ , und zerfällt durch Salpetersäure in diese beiden Bestandtheile. Uebergiesst man nämlich Mennige mit lauwarmer, mässig concentrirter Salpetersäure, so wird ein Theil (Bleioxyd) gelöst, während ein schwarzbraunes, amorphes, in Salpetersäure unlösliches Pulver, das Bleisuperoxyd,  $PbO_2$ , zurückbleibt. Das Bleisuperoxyd wird von Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung in Bleichlorid, von Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung in Bleisulfat

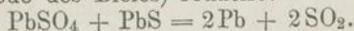
zersetzt. In der Glühhitze verliert es die Hälfte seines Sauerstoffs und geht in Bleioxyd über. Mit Schwefligsäureanhydrid verbindet es sich unter energischer Wärmeentwicklung zu Bleisulfat:



**Bleisulfat**,  $\text{PbSO}_4$ , kommt in der Natur krystallisirt als Bleivitriol vor (dem Schwerspath,  $\text{BaSO}_4$ , isomorph). Es wird als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn eine Bleisalzlösung mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat versetzt wird. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, auch in verdünnter Schwefelsäure. Durch Glühen an der Luft wird es nicht verändert, dagegen wird es beim Glühen mit Kohle zu Schwefelblei:



beim Glühen mit Schwefelblei zu metallischem Blei (Darstellungsmethode des Bleies) reducirt:



**Bleinitrat**,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , durch Auflösen von Blei in verdünnter Salpetersäure und Abdampfen der Lösung zu erhalten, krystallisirt in regulären, in Wasser leicht löslichen Krystallen. In der Rothgluth schmilzt es und zersetzt sich dabei in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd.

**Bleicarbonat**,  $\text{PbCO}_3$ , kommt als Weissbleierz in der Natur vor. Es entsteht auf Zusatz von Bleinitratlösung zu Ammoniumcarbonat. Ein basisches Bleicarbonat wird im Grossen dargestellt und hat den Namen **Bleiweiss**, *Cerussa*. Entweder löst man so viel Bleioxyd als möglich in Essigsäure auf und leitet durch die Lösung Kohlensäure hindurch, wobei das Bleiweiss als feinkrystallinisches Pulver niederfällt und die darüberstehende Flüssigkeit, welche noch alle Essigsäure enthält, wieder zum Auflösen von Bleioxyd benutzt werden kann (französische Methode), oder man rührt Bleioxyd mit ca. 1% Essigsäure und Wasser zu einem Brei und leitet durch diesen Kohlensäure hindurch (englische Methode), oder endlich, man legt zu Spiralen aufgerollte Bleiplatten mit etwas Essig in Töpfe oder Kästen, setzt diese in Lohe und lässt sie vier Wochen hindurch stehen (holländische Methode).

Die Dämpfe des Essigs lösen alsdann unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft das Blei allmählig auf, zugleich aber wirkt die

durch die Verwesung der organischen Stoffe auftretende Kohlensäure ein und erzeugt Bleiweiss. Die Bleiplatten überziehen sich bei diesem Verfahren mit einer Schicht von Bleiweiss, das bei Unterbrechung des Processes vom Blei leicht abgeklopft werden kann.

Nach allen drei Methoden ist der chemische Process derselbe. Man erzeugt sog. basisch essigsäures Blei (s. org. Chem.) und zerlegt dieses durch Kohlensäure.

**Bleisulfid**, PbS, kommt als Bleiglanz vielfach in der Natur vor. Man erhält es auch als schwarzen amorphen Niederschlag auf Zusatz von Schwefelwasserstoff zu einer Bleisalzlösung. Das gefällte Bleisulfid ist in verdünnten Säuren unlöslich, durch concentrirte Säuren wird es zersetzt. Durch Salpetersäure, selbst verdünnte, wird es leicht zu Bleinitrat und freiem Schwefel oxydirt.

Legirungen des Bleies. Das Blei erlangt, wenn es mit 20—25 % Antimon zusammengeschmolzen wird, eine grössere Härte. Eine solche Legirung heisst Hartblei oder Letternmetall und wird zur Darstellung der Buchdruckertypen benutzt. Mit Zinn (zu gleichen Theilen) legirt bildet es wegen der leichteren Schmelzbarkeit der Legirung das Schnellloth. (Blei schmilzt bei 325°, Zinn bei 228°, die Legirung beider bei 186°).

Charakteristik des Bleies und seiner Verbindungen.

Das Blei unterscheidet sich wesentlich von den bis jetzt abgehandelten Metallen derselben Gruppe. Abgesehen davon, dass es als Metall Säuren gegenüber grössere Beständigkeit zeigt (es wird von Salzsäure und Schwefelsäure kaum angegriffen), ist sein Chlorid schwer, sein Sulfat in Wasser unlöslich. Ferner besitzt sein Sulfat kein Krystallwasser, ist also nicht analog zusammengesetzt und auch nicht isomorph mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe. Ja das in der Natur vorkommende krystallisirte Sulfat, der Bleivitriol, ist isomorph dem Schwerspath,  $BaSO_4$ , und damit zugleich den Sulfaten der Calciumgruppe.

In seinen Verbindungen wird das Blei durch folgende Reactionen erkannt:

1) Kali- und Natronlauge erzeugen eine weisse Fällung von Bleihydrat, das im Ueberschusse der beiden Fällungsmittel löslich ist.

2) Ammoniak erzeugt eine weisse Fällung von Bleihydrat, das im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.

3) Schwefelwasserstoff erzeugt eine schwarze Fällung von Bleisulfid, das in alkalischen Sulfiden und in verdünnten Säuren unlöslich ist. In Salpetersäure ist es jedoch leicht löslich. Es bildet sich Bleinitrat (neben freiem Schwefel).

4) Schwefelsäure erzeugt eine weisse Fällung von Bleisulfat, das in Säuren unlöslich ist.

5) Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure erzeugen in nicht zu verdünnten Bleisalzlösungen weisse oder gelbe Fällungen.

6) Zink und Eisen reduciren Bleisalzlösungen zu metallischem Blei (Bleibaum).

Die Bleiverbindungen sind starke Gifte. Die löslichen Salze haben einen süsslichen, adstringirenden Geschmack.

Wir haben bis jetzt in der Magnesiumgruppe nur Elemente kennen gelernt, welche lediglich zweiwerthig sind (nur das Blei ist in seinem Superoxyd  $PbO_2$  auch vierwerthig). Allein auch die wenigen (Mg, Zn, Cd, Be, Pb) haben nur wenig Aehnlichkeiten mit einander. Das Bleichlorid als wasserfreies, schwerlösliches, und das Bleisulfat als wasserfreies, unlösliches Salz unterscheiden sich wesentlich von den Chloriden und Sulfaten der übrigen Metalle. Die Affinität zum Sauerstoff nimmt etwas ab, Magnesium und Zink verbrennen an der Luft mit intensivem Lichtglanz ziemlich leicht, das Blei schon viel schwerer. Die Hydrate werden durch Hitze in die Oxyde übergeführt, aber Magnesiumhydrat erst in der Rothgluth, das Bleihydrat schon bei mässigem Erhitzen. Es bilden demnach die bis jetzt abgehandelten Metalle gleichsam eine Kette, deren einzelne Glieder zu einander überleiten, so das Lithium und das Barium von den Alkalien zu den alkalischen Erden, das Calcium und das Magnesium von den alkalischen Erden zu den eigentlichen Metallen (s. S. 242).

Wir gelangen jetzt zu einer kleinen Metallgruppe, Kupfer, Quecksilber, Silber, deren erstes Glied in seinen

Oxydverbindungen viele Analogien zeigt mit denen der Magnesiumgruppe, die aber sämmtlich einwerthig auftreten und dann unter einander ziemlich nahe verwandt sind. Aber mit Ausnahme des Silbers können sie auch zwei Affinitäten äussern, und das Kupfer thut dies in hervorragenderem Maasse. In diesen ihren sog. Oxydverbindungen treten sie in die Reihe der Magnesiumgruppe, weshalb sie hier dem Blei folgen mögen.

### Kupfer Cu.

Atomgewicht 63.4.

Das Kupfer kommt gediegen in Würfeln oder Octaedern krystallisirt vor, ferner als Oxydul (Rothkupfererz), als basisches Carbonat (Kupferlasur und Malachit), als Sulfür (Kupferglanz), als Sulfür mit Eisensulfid (Buntkupfererz, Kupferkies), endlich mit Schwefel, Arsen und Antimon verbunden in den Fahlerzen.

Die Darstellung des Kupfers aus seinen Sauerstoffverbindungen geschieht durch Glühen mit Kohle. Dagegen ist die Darstellung des Metalls aus den Kiesen complicirt. Man röstet das gepochte Erz zum Theil und schmelzt es mit Kohle und einem Zusatz von Silicaten (Zuschläge) nieder. Es wird nämlich durch das Rösten und Niederschmelzen zuerst das Schwefeleisen in Eisenoxyd verwandelt, welches in den geschmolzenen Silicaten sich löst und als Schlacke vom Kupfersulfid getrennt wird. Die Operation des Röstens und Niederschmelzens wird mehrere Male wiederholt. Es bildet sich durch das abwechselnde Oxydiren (Rösten) und Reduciren zuerst ein Gemenge von metallischem Kupfer mit Schwefelkupfer, der Kupferstein, der bei wiederholter Operation immer reicher an Kupfermetall wird, bis schliesslich ein Rohkupfer, Schwarzkupfer, entsteht, das beim abermaligen Einschmelzen das Garkupfer liefert.

Das Kupfer ist ein gelbrothes, in sehr dünnen Blättchen mit grüner Farbe durchscheinendes, sehr dehnbares und zähes Metall, das an trockener Luft sich kaum verändert, nur etwas matt wird, an feuchter Luft dagegen mit einer grünen Schicht sich bedeckt (basisches Kupfercarbonat, Grünspan), beim Erhitzen unter Bildung von Kupferoxyd schwarz wird und bei Hellrothgluth, ca. 1000°, schmilzt. Sein spec. Gew. ist 8.9. Es wird von Salzsäure kaum angegriffen, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid auf,

am leichtesten jedoch ist es in Salpetersäure, selbst verdünnter, löslich. Bei Luftzutritt löst es sich auch in Ammoniak unter Sauerstoffabsorption auf.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen. In der einen Reihe, deren Glieder den Verbindungen der bis jetzt erwähnten zweiwerthigen Metalle entspricht, verbindet sich ein Atom Kupfer mit zwei Atomen eines einwerthigen oder einem Atom eines zweiwerthigen Elements, z. B.  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuO}$  etc. In der zweiten Reihe jedoch ist ein Kupferatom mit einem Atom eines einwerthigen Elements verbunden, und zwei Kupferatome mit einem Atom eines zweiwerthigen Elements, z. B.  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuJ}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . In dieser Verbindungsreihe zeigt das Kupfer grosse Aehnlichkeit mit dem Silber in seinen entsprechenden Verbindungen. Die Verbindungen des zweiwerthigen Kupfers werden Kupferoxydulverbindungen, die des einwerthigen Oxydulverbindungen genannt; folglich

$\text{CuCl}_2$ Kupferchlorid;	$\text{CuCl}$ Kupferchlorür;
$\text{CuO}$ Kupferoxyd;	$\text{Cu}_2\text{O}$ Kupferoxydul;
$\text{CuS}$ Kupfersulfid;	$\text{Cu}_2\text{S}$ Kupfersulfür.

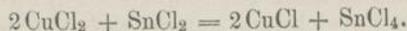
Die Kupferoxydulverbindungen kann man jedoch auch so auffassen, dass zwei Kupferatome zusammentreten, sich gegenseitig mit je einer Affinität binden, um so ein ebenfalls zweiwerthiges Doppelatom zu liefern:



es würden alsdann die Kupferoxydulverbindungen zu schreiben sein:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  Kupferchlorür,  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  Kupferjodür,  $\text{Cu}_2\text{O}$  Kupferoxydul,  $\text{Cu}_2\text{S}$  Kupfersulfür etc.

Man hat auch, wie beim Zinn (s. S. 178) die Kupferoxydulverbindungen als Cuproverbindungen (z. B.  $\text{Cu}_2\text{SO}_3$  Cuprosulfit) und die Kupferoxydverbindungen als Cupriverbindungen (z. B.  $\text{CuSO}_4$  Cuprisulfat) bezeichnet.

Kupferchlorür,  $\text{CuCl}$  (oder  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ). Es wird erhalten durch Glühen von Kupfer in einem Strom Salzsäuregas, oder durch Kochen von Kupferchlorid mit metallischem Kupfer, oder durch Versetzen einer Kupferchloridlösung mit Zinnchlorür:

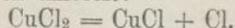


Endlich erhält man es, und so wird es gewöhnlich dargestellt, durch Sättigen eines Gemisches von Kochsalz (1 Theil) und Kupfersulfat ( $2\frac{1}{2}$  Theile) in concentrirter Lösung mit Schwefligsäureanhydrid.

Es stellt ein farbloses, krystallinisches Pulver dar, das beim Erhitzen schmilzt, unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Ammoniak und unterschwefligsaurem Natrium ist, sich durch den Sauerstoff der Luft schnell oxydirt und dadurch grün färbt. Im Sonnenlicht färbt es sich bei Luftabschluss erst violett, dann braun.

Seine Lösung absorbirt manche gasförmigen Kohlenstoffverbindungen (namentlich Kohlenoxyd) in reichlicher Menge.

**Kupferchlorid**,  $\text{CuCl}_2$ , wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Abdampfen der Lösung erhalten. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in grünen rhombischen Krystallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen verliert es das Krystallwasser und verwandelt sich in ein gelbbraunes, an feuchter Luft zerfließliches Pulver, das in der Rothgluth die Hälfte seines Chlors abgiebt und in Kupferchlorür sich umsetzt:



Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es gut krystallisirende Doppelsalze.

**Kupferjodür**,  $\text{CuJ}$  (oder  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ ), ist die einzige Jodverbindung des Kupfers (Kupferjodid ist nicht bekannt), und stellt ein farbloses, in Wasser unlösliches Pulver dar.

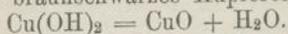
**Kupferoxydul**,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , kommt in der Natur in regulären Octaëdern krystallisirt als Rothkupfererz vor. Es wird dargestellt durch Erwärmen einer überschüssige Natronlauge enthaltenden Kupfersulfatlösung mit Traubenzucker, ist alsdann ein schweres rothes, krystallinisches Pulver, welches an der Luft sich nicht verändert, in Wasser unlöslich, in Ammoniak löslich ist. Salzsäure verwandelt es in Kupferchlorür. Andere Säuren zersetzen es unter Erzeugung eines Cuprisalzes und Abscheidung von metallischem Kupfer.

**Kupferoxydulhydrat**, **Cuprohydrat**, wird auf Zusatz von Natronlauge zu Kupferchlorürlösung als ein gelber, an der Luft schnell sich oxydirender Niederschlag erhalten.

**Kupferoxyd**,  $\text{CuO}$ , wird durch Glühen von Kupfer an der Luft oder durch Glühen von Kupfernitrat erhalten. Es

ist ein braunschwarzes, an der Luft selbst in der Hitze sich nicht veränderndes Pulver. Beim Glühen mit Kohle oder im Wasserstoffströme wird es leicht zu metallischem Kupfer reducirt, weshalb es bei der Analyse organischer Körper Anwendung findet.

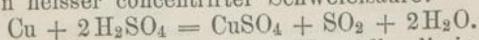
**Kupferoxydhydrat**,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , wird durch Fällen eines Cuprisalzes mit kalter Natronlauge als blaue, voluminöse Fällung erhalten, die beim Kochen in der Flüssigkeit unter Wasserverlust in braunschwarzes Kupferoxyd übergeht:



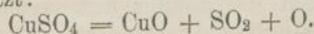
Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat lösen sich in wässrigem Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit, welche Cellulose (Papier, Baumwolle) aufzulösen vermag.

Von den Sauerstoff enthaltenden Salzen des Kupfers sind fast nur die Glieder der Cuprreihe bekannt. Sie sind in wasserfreiem Zustande meist farblos, mit Krystallwassergehalt jedoch blau oder grün gefärbt. Sie lösen sich alle in Ammoniak mit tiefblauer Farbe auf.

**Kupfersulfat**,  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , *Cuprum sulfuricum*, Kupfervitriol. Durch Rösten von Schwefelkupfer im Grossen dargestellt ist der Kupfervitriol meist mit Eisensulfat verunreinigt und kann nur durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. Rein wird er erhalten durch Auflösen von Kupfer in heisser concentrirter Schwefelsäure:



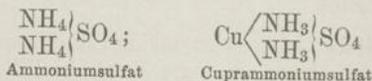
Er bildet blaue, asymmetrische Krystalle, die in  $2\frac{1}{2}$  Theilen kalten, in  $\frac{1}{2}$  Theile kochenden Wassers löslich sind, bei  $100^\circ$  4 Mol. ihres Krystallwassers verlieren, das fünfte jedoch erst über  $200^\circ$  und ein vollkommen farbloses Pulver geben. Er besitzt einen ätzenden, stark zusammenziehenden, metallischen Geschmack, verwittert langsam an trockener Luft, so dass die Krystalle matt werden, und wird beim starken Glühen in Kupferoxyd, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff zersetzt:



Das wasserfreie Kupfersulfat zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an und färbt sich blau, weshalb es zum Entwässern mancher Substanzen, z. B. des Alkohols, benutzt werden kann.

Wenn der Kupfervitriol auch nur 5 Mol. Krystallwasser enthält, so liefert er doch mit den Sulfaten der Alkalien schön krystallisirende Doppelsalze, die mit den analogen Magnesiumverbindungen (s. S. 246) isomorph sind und 6 Mol. Krystallwasser enthalten, z. B.  $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . In gleicher Weise krystallisirt er zusammen mit den Sulfaten der anderen Metalle der Magnesiumgruppe, wenn man Gemenge von Kupfervitriol mit diesen Sulfaten aus ihrer Lösung krystallisiren lässt. Die Krystalle enthalten alsdann beliebige Mengen der beiden Salze. Ist in solchen isomorphen Mischungen der Kupfervitriol vorherrschend, so sind die Krystalle asymmetrisch (wie Kupfervitriol selbst) und enthalten 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Ist dagegen das andere Salz (z. B. Magnesiumsulfat) vorherrschend, so sind die Krystalle monosymmetrisch, und enthalten 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

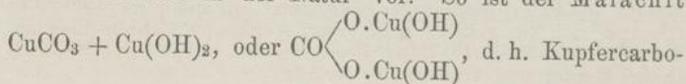
Wird Kupfervitriol in Ammoniakflüssigkeit gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich ein tiefblaues Krystallpulver ab, welches die Zusammensetzung  $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  besitzt und in der Medicin unter dem Namen *Cuprum sulfuricum ammoniatum* Anwendung findet. Dieses Salz verliert beim Erhitzen auf  $150^\circ$  2 Mol.  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und wird grün. Das resultirende Salz hat die Zusammensetzung  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3$  und kann als Ammoniumsulfat aufgefasst werden, in welchem 2 H zweier  $\text{NH}_4$  durch ein Cu-Atom ersetzt sind, weshalb es Cuprammoniumsulfat heisst:



Wasserfreies Kupfersulfat absorbirt mit grosser Begierde trockenes Ammoniak und liefert eine tiefblaue Verbindung  $\text{CuSO}_4 + 5\text{NH}_3$ .

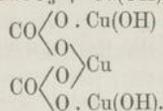
**Kupfernitrat**,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , dargestellt durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure, krystallisirt bei erhöhter Temperatur mit  $3\text{H}_2\text{O}$ , bei niedriger Temperatur mit  $6\text{H}_2\text{O}$  in dunkelblauen Krystallen, die durch Erhitzen sich zersetzen und reines Kupferoxyd zurücklassen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich.

**Kupfercarbonat**,  $\text{CuCO}_3$ , ist unbekannt. Basische Carbonate kommen in der Natur vor. So ist der Malachit



nat, in welchem vom Kupferhydrat  $\text{Cu} \begin{matrix} \text{(OH)} \\ \text{(OH)} \end{matrix}$  nur ein OH durch den Kohlensäurerest ausgetauscht ist. Mit dem Malachit gleiche Zusammensetzung besitzt der grüne Niederschlag, der durch Natriumcarbonat in Kupfersalzlösungen erzeugt wird.

Der ebenfalls in der Natur vorkommende **Kupferlasur** besitzt die Zusammensetzung  $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$  oder



**Arsenigsaures Kupfer**,  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ , wird als ein schön grüner Niederschlag erhalten, wenn Lösungen eines arsenigsauren Salzes und eines Kupfersalzes mit einander gemischt werden. Es wird im Grossen dargestellt, indem 3 Theile Kaliumcarbonat und 1 Theil Arsenigsäureanhydrid in Wasser gelöst und in eine kochende Lösung von 3 Theilen Kupfervitriol in 40 Theilen Wasser gegossen werden. Unter dem Namen „Scheelsches Grün“ war es früher eine geschätzte grüne Farbe, ist aber wegen seiner grossen Schädlichkeit verworfen worden.

**Kupfersulfid**,  $\text{CuS}$ , wird als braunschwarzes, amorphes Pulver erhalten, wenn in eine Kupfersalzlösung Schwefelwasserstoff geleitet wird. Es oxydirt sich, namentlich wenn es feucht ist, leicht an der Luft. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist es unlöslich, durch Salpetersäure wird es leicht zu Nitrat und freiem Schwefel oxydirt. In gelbem Schwefelammonium ist es etwas löslich. Bei Luftabschluss, oder besser im Wasserstoffgas geglüht, geht es unter Verlust der Hälfte seines Schwefels in Sulfür über. In der Natur kommt hauptsächlich das Kupfersulfür,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , als Kupferglanz in rhombischen Krystallen vor.

Auch eine Wasserstoffverbindung des Kupfers ist bekannt. Wenn man nämlich eine concentrirte Kupfersulfatlösung zu einer Lösung von unterphosphoriger Säure setzt und gelinde erwärmt, so scheidet sich ein gelber, bald braun werdender Niederschlag ab, Kupferwasserstoff,  $\text{Cu}_2\text{H}$ , der schon bei  $60^\circ$  in seine Bestandtheile, Kupfer und Wasserstoff, zerfällt.

Ebenso wichtig für die Gewerbe wie das Kupfer selbst sind seine Legirungen. Das Kupfer kann zwar durch Hämmern verarbeitet werden, weil es sehr zähe und dehnbar ist, aber es lässt sich nicht giessen, weil das geschmolzene Kupfer beim Erstarren sich unregelmässig zusammenzieht und blasig wird. Durch Zusammenschmelzen mit Zink oder Zinn erhält man aber solche giessbare Legirungen, die ausserdem wegen ihrer schönen, dem Golde ähnlichen Farben geschätzt sind.

Eine Legirung von 2—3 Theilen Kupfer mit 1 Theil Zink ist das Messing, das bei geringerem Gehalt an Zink mehr roth (rothes Messing), bei grösserem Zinkgehalt mehr weiss (weisses Messing) aussieht. So ist die Legirung von 70 Theilen Zink und 30 Theilen Kupfer fast silberweiss.

Eine Legirung von 85 Theilen Kupfer mit 15 Theilen Zink heisst Tombak, welches wegen seiner goldähnlichen Farbe zur unächten Vergoldung verwendet wird.

Die Legirungen des Kupfers mit Zinn sind sehr hart, und heissen je nach der Mischung der beiden Metalle

Bronce (70 Proc. Cu. 30 Proc. Sn),

Kanonenmetall (90 Proc. Cu, 10 Proc. Sn),

Glockenmetall (80 Proc. Cu, 20 Proc. Sn),

Spiegelmetall ( $66\frac{2}{3}$  Proc. Cu,  $33\frac{1}{3}$  Proc. Sn).

Eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel (s. bei Nickel) ist das Neusilber.

#### Charakteristik des Kupfers und seiner Verbindungen.

Das Kupfer schliesst sich in seinen Oxydverbindungen mehr als das Blei der Magnesiumgruppe an. Sein Sulfat krystallisirt zwar nur mit 5 Mol.  $H_2O$ , ist deshalb den Sulfaten dieser Gruppe nicht analog zusammengesetzt und daher mit ihnen nicht isomorph, aber es bildet die charakteristischen Doppelsulfate und krystallisirt ihnen gemeinschaftlich aus einer Lösung, welche ein Gemenge beider Salze enthält. Dagegen besitzen die Kupferoxydulverbindungen, so weit sie bekannt sind, viele Aehnlichkeit mit denen des Silbers.

Wegen seiner vorzüglichen Eigenschaften (Haltbarkeit

an der Luft, Zähigkeit, Härte etc.) findet es sowohl als Metall für sich, als auch mit anderen Metallen legirt, in den Gewerben zahlreiche Anwendung.

Alle Kupferverbindungen, mit Ausnahme der Schwefelverbindungen, sind in Ammoniak löslich, und zwar die Cupriverbindungen mit tief blauer Farbe. Diese Eigenschaft ist die charakteristischste für die Kupfersalze.

Die Kupferoxydsalze sind, wenn sie wasserfrei sind, fast stets farblos, wenn sie jedoch wasserhaltig sind, immer gefärbt, und zwar entweder grün oder blau.

In seinen Oxydverbindungen wird das Kupfer durch folgende Reactionen erkannt:

1) Kali- und Natronlauge erzeugen einen blauen voluminösen Niederschlag von Kupferhydrat, der beim Kochen braunschwarz wird, in Kupferoxyd sich verwandelt.

2) Ammoniak erzeugt anfangs einen grünlichen Niederschlag, der in einem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels mit intensiv blauer Farbe löslich ist.

3) Schwefelwasserstoff erzeugt braunschwarzes Sulfid, das in verdünnten Säuren unlöslich, durch Salpetersäure leicht oxydirt wird.

4) Ferrocyankalium (s. bei Eisen) erzeugt eine braunrothe Fällung von Ferrocyankupfer.

5) Zink und Eisen reduciren das Kupfer aus seinen Salzlösungen.

6) Flüchtige Kupferverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme grün oder blau.

### Quecksilber Hg.

Atomgewicht 200. Moleculargewicht 200.

Das Quecksilber kommt nicht sehr verbreitet vor. In geringer Menge findet es sich gediegen als kleine Tröpfchen in den Gesteinsmassen eingesprengt, ferner als Chlorür (Hornquecksilber). Sein häufigstes Vorkommen aber ist als Sulfid (Zinnober), aus dem es ausschliesslich gewonnen wird.

Seine Darstellung ist sehr einfach. Man erhitzt entweder den Zinnober für sich bei Luftzutritt, wobei er zu Schwefelsäureanhydrid und Quecksilber oxydirt wird, oder

man glüht ihn mit Kalk, wobei Calciumsulfid und Calciumoxysulfid und Quecksilber entstehen. Die Dämpfe des Quecksilbers leitet man durch Kammern, in denen sie sich verdichten.

Das im Handel vorkommende Quecksilber ist fast nie ganz rein, sondern enthält geringe Mengen anderer Metalle, von denen es am besten durch abermalige Destillation oder durch häufiges Schütteln mit verdünnter Salpetersäure zu befreien ist.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall. Es besitzt eine silberweisse Farbe, starken Metallglanz, hat das specifische Gewicht 13.59, wird bei  $-40^{\circ}$  fest und siedet bei  $360^{\circ}$ . Doch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es, wenn auch in sehr geringem Maasse. Da jedoch gerade die Quecksilberdämpfe äusserst giftig wirken, so ist Vorsicht beim Arbeiten mit Quecksilber geboten. Mit Wasserdämpfen ist es ein wenig flüchtig. Das Quecksilber dehnt sich beim Erwärmen ziemlich stark aus, und zwar bis  $100^{\circ}$  ganz regelmässig (um 0.018 seines Volumens für  $100^{\circ}$ ). Es haftet nicht an Glas, benetzt Glas nicht, aber wenn es nicht rein ist, adhärirt es etwas, zieht beim Ausgiessen aus einem Gefäss einen Schweif. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich selbst an feuchter Luft nicht (unreines Quecksilber überzieht sich mit einer grauen Haut). Wenn es jedoch längere Zeit auf eine seinem Siedepunkte nahe Temperatur erhitzt wird, so oxydirt es sich zu Oxyd.

Das Quecksilber heisst in der Medicin *Hydrargyrum* oder *Mercurius*, die verschiedenen Formen, in denen es verwendet wird, und namentlich die verschiedenen Verbindungen desselben haben einfache, seit alten Zeiten eingeführte Namen.

Wird Quecksilber mit Wasser oder für sich stark geschüttelt, so verwandelt es sich in ein graues Pulver, welches aus sehr kleinen Kügelchen besteht und durch die zwischen den Kügelchen lagernde Schicht von Wasser oder Luft am Zusammenfliessen gehindert wird. Dieses Pulver heisst *Aethiops per se*. Leichter lässt es sich in so feine Kügelchen zertheilen, wenn es mit Fett zusammengerieben wird, die so erhaltene Masse heisst Quecksilbersalbe, *Unguentum Hydrargyri cinereum* oder *Unguentum neapolitanum*.

Von Salzsäure wird es nicht angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Hitze gelöst, am leichtesten ist es in Salpetersäure löslich. Durch die meisten Metalle,

ebenso durch andere reducirende Stoffe, wie Schwefligsäureanhydrid, Zinnchlorür etc., wird es aus seinen Verbindungen in Form eines sehr feinen, grauen Pulvers (kleine Tröpfchen) reducirt.

Das Quecksilber bildet wie das Kupfer zwei Reihen von Verbindungen, von denen es in der einen einwerthig auftritt, in der zweiten dagegen zweiwerthig. Die erstere heisst Oxydulreihe oder Mercuroreihe, die andere Oxydreihe oder Mercurireihe.

Auch beim Quecksilber (wie beim Kupfer) kann man jedoch annehmen, dass selbst in der Oxydulreihe ein Atom Hg als zweiwerthiges Element fungirt, dass aber zwei Atome sich gegenseitig mit einer Affinität binden, so dass das so entstehende Doppelatom ebenfalls nur zweiwerthig ist:  $\overline{\text{Hg}} + \overline{\text{Hg}} = \overline{\text{Hg}}\overline{\text{Hg}} = \text{Hg}_2$ .

Wir haben demnach:

HgCl (oder  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) Quecksilberchlorür;  $\text{HgCl}_2$  Quecksilberchlorid;  $\text{HgNO}_3$  (oder  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ) Quecksilberoxydulnitrat;  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  Quecksilberoxydnitrat;  $\text{Hg}_2\text{O}$  Quecksilberoxydul; HgO Quecksilberoxyd etc.

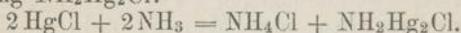
Durch Oxydationsmittel werden die Oxydulverbindungen in Oxydverbindungen, durch Reduktionsmittel oder durch metallisches Quecksilber die Oxydverbindungen in Oxydulverbindungen übergeführt.

**Quecksilberchlorür**, HgCl (oder  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), *Calomel*, *Hydrargyrum chloratum mite*, *Mercurius dulcis*. Das Quecksilberchlorür wird erhalten, wenn ein lösliches Mercurosalz mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid versetzt wird und ist dann ein weisser, pulveriger, amorpher Niederschlag. Es wird ferner erhalten, wenn Quecksilberchlorid mit metallischem Quecksilber innig vermischt und in einer Flasche durch allmähiges Erhitzen sublimirt wird. So dargestellt ist es eine faserig krystallinische, durchscheinende Masse vom spec. Gew. 7.2, die beim Ritzen einen gelben Strich zeigt.

Das Quecksilberchlorür ist eine geruch- und geschmacklose, in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlösliche Substanz, die am Licht allmähig in Folge einer geringen Zersetzung (Quecksilberabscheidung) sich grau färbt. Beim Erhitzen sublimirt es ohne zu schmelzen. Durch concentrirte Säuren wird es unter Abscheidung von Quecksilber in Mer-

curisalz zersetzt. Ebenso verwandelt es sich in Quecksilberchlorid, wenn es bei Gegenwart von Luft mit Wasser und noch leichter mit Lösungen der Chloralkalien gekocht wird. Diese langsame Zersetzung in Chlorid scheint seine Wirkung auf den Organismus zu bedingen.

Wird Calomel mit Ammoniak übergossen, so wird es augenblicklich schwarz, und es entsteht neben Salmiak eine Verbindung  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$ :



Diese Verbindung kann als Ammoniumchlorid betrachtet werden, in welchem 2H durch das Doppelatom  $\text{Hg}_2$  ausgetauscht sind. Es heisst daher Mercurioammoniumchlorid.

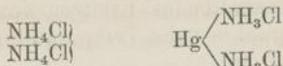
**Quecksilberchlorid**,  $\text{HgCl}_2$ , Sublimat, *Hydrargyrum bichloratum corrosivum*. Das Quecksilberchlorid wird durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser und Abdampfen der Lösung erhalten. Im Grossen wird es durch Sublimation eines Gemenges von Mercurisulfat mit Kochsalz dargestellt. Das Quecksilberchlorid krystallisirt in grossen rhombischen Prismen, die bei  $270^\circ$  schmelzen und bei  $300^\circ$  destilliren. Sein spec. Gew. ist 5.4. Es ist in 16 Theilen kalten, in 2 Theilen kochenden Wassers, dagegen schon in  $2\frac{1}{2}$  Theilen kalten, in  $1\frac{1}{2}$  Theilen kochenden Alkohols und in 4 Theilen Aethers löslich. Es ist sehr giftig und verhindert die Fäulniss organischer Substanzen, wirkt antiseptisch. Es besitzt einen scharfen, metallischen Geschmack. Seine wässrige Lösung reagirt sauer, zersetzt sich am Licht allmählig und scheidet Calomel aus. Reducirend wirkende Stoffe entziehen ihm Chlor und verwandeln es in Calomel, so Schwefligsäureanhydrid, phosphorige Säure, Zinnchlorür etc.

Es bildet leicht Doppelsalze, namentlich mit anderen Metallchloriden, z. B.  $\text{HgCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HgCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  etc.

Wird Quecksilberchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so entsteht ein schwerer weisser Niederschlag, welcher beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich zersetzt, desgleichen bei anhaltendem Auswaschen mit kaltem Wasser oder rasch durch heisses Wasser. Er hat die Zusammensetzung  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ , kann demnach als Ammoniumchlorid betrachtet werden, in welchem 2H durch das zweiertheilige Hg ersetzt sind. Er heisst Mercuriammonium-

chlorid, weisser unschmelzbarer Präcipitat, *Hydrargyrum praecipitatum album*, *Mercurius praecipitatus albus*.

Eine Doppelverbindung dieses Salzes mit Ammoniumchlorid  $\text{NH}_2\text{HgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ , welche auch als ein Doppelmolecül von zwei Mol. Ammoniumchlorid aufgefasst werden kann, in denen 2H durch Hg ersetzt sind:



Ammoniumchlorid Mercuridiammoniumchlorid.

und durch Fällung eines Gemisches von Quecksilberchlorid und Salmiaklösung mit Natriumcarbonat erhalten wird, war früher officinell. Es ist ein weisses beim Erhitzen schmelzbares Pulver und heisst daher weisser schmelzbarer Präcipitat.

**Quecksilberjodür**,  $\text{HgJ}$  (oder  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ), *Hydrargyrum jodatum flavum*, entsteht auf vorsichtigen Zusatz von Jodkalium zu Mercuronitratlösung. (Ein Ueberschuss von Jodkalium zersetzt es zu Jodid und metallischem Quecksilber.) Es wird dargestellt durch Zusammenreiben von 8 Theilen Quecksilber mit 5 Theilen Jod. Es ist ein in Wasser fast, in Alkohol völlig unlösliches, gelblich grünes Pulver. Es zersetzt sich am Licht in Jodid und in metallisches Quecksilber.

**Quecksilberjodid**,  $\text{HgJ}_2$ , *Hydrargyrum bijodatum rubrum*. Es kann wie das Jodür durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod erhalten werden, wird jedoch leichter dargestellt durch Zusatz einer Jodkaliumlösung zu einer Sublimatlösung. Es ist alsdann ein im ersten Augenblick gelber, sehr schnell roth werdender Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Jodkalium und Quecksilberchlorid löslich ist. Aus Alkohol krystallisirt es in rothen Quadratoctaëdern. Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  wird es plötzlich gelb, schmilzt bei  $238^\circ$  zu einer gelben Flüssigkeit und sublimirt in gelben rhombischen Nadeln, welche bei gew. Temp. leicht, schon durch eine kleine Erschütterung, durch Berührung mit einer spitzen Nadel, unter Wärmeentwicklung in die rothe quadratische Modification übergehen. Das Quecksilberjodid ist also dimorph, bei gew. Temp. quadratisch und dann roth gefärbt, in höherer Temperatur (über  $150^\circ$ ) rhombisch, und dann gelb gefärbt. Das Quecksilberjodid bildet mit den Jodiden der Alkalien Doppelsalze.

**Quecksilberoxydul**,  $\text{Hg}_2\text{O}$ , ist ein schwarzer, pulveriger,

amorpher Niederschlag, der auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zur Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes erhalten wird. Am Licht und beim Erwärmen zersetzt es sich in Oxyd und metallisches Quecksilber.

**Quecksilberoxyd**,  $\text{HgO}$ , *Hydrargyrum oxydatum*, wird erhalten: 1) durch anhaltendes Erhitzen von Quecksilber auf eine seinem Siedepunkte nahe Temperatur (*Mercurius praecipitatus ruber per se*).

2) durch vorsichtiges Erhitzen von Quecksilbernitrat unter Zusatz von metallischem Quecksilber (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*). In beiden Fällen ist es ein rothes, krystallinisches Pulver, oder bildet glänzende rothe Schuppen von 11.2 spec. Gew.

Das Quecksilberoxyd wird jedoch auch erhalten, wenn zu einer Lösung von Quecksilberchlorid Natronlauge gesetzt wird. Alsdann ist es ein gelbes, amorphes Pulver (*Hydrargyrum oxydatum via humida paratum*).

Das rothe und das gelbe Quecksilberoxyd färben sich bei vorsichtigem Erhitzen schwarz und werden beim Erkalten gelbroth. Auf ca 400° erhitzt zersetzt sich das Quecksilberoxyd in seine Bestandtheile, in Quecksilber und in Sauerstoff. Das Zerfallen des Quecksilberoxyds bei hoher Temperatur in seine Bestandtheile hat zur Entdeckung des Sauerstoffs geführt. (Vgl. S. 73.) In Säuren ist es leicht löslich. Mit Ammoniak vereinigt es sich zu der gelben Verbindung  $\text{NHg}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ , welche bei 100° unter Wasserabgabe in  $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$  übergeht und bei weiterem Erhitzen heftig explodirt.

**Quecksilberoxydulnitrat**, **Mercuronitrat**,  $\text{HgNO}_3$  oder  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , *Hydrargyrum nitricum oxydulatum*, wird erhalten, wenn überschüssiges Quecksilber mit nicht zu concentrirter Salpetersäure in der Kälte in Berührung gelassen wird. Es bildet farblose, tafelförmige Krystalle, welche ein Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. Diese sind in reinem Wasser nicht vollständig löslich, sondern zersetzen sich dabei in ein saures Salz, welches in Lösung geht, und ein hellgelbes basisches Salz,  $\text{Hg}_2\left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NO}_3 \end{array} \right.$ , welches ungelöst bleibt. Dagegen löst es sich in salpetersäurehaltigem Wasser auf. In einer solchen Lösung oxydirt es sich jedoch allmählig zu Mercurinitrat, und um dies zu vermeiden setzt man zu seiner Lösung metallisches

Quecksilber hinzu, das jede Spur von gebildetem Mercurinitrat sofort wieder in Mercuronitrat zurückverwandelt. Wird eine Lösung von Mercuronitrat mit einer nicht genügenden Menge sehr verdünnten Ammoniaks versetzt, so erhält man einen schwarzen, stickstoffhaltigen, am Lichte sich zersetzenden Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung: *Mercurius solubilis Hahnemanni*.

Das **Mercurinitrat**,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , durch Erhitzen von Quecksilber mit überschüssiger Salpetersäure zu erhalten, bildet mit  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$  grosse zerfliessliche Krystalle. Seine Lösung färbt die Haut dunkelroth. Es bildet leicht basische Salze.

Das **Mercurisulfat**,  $\text{HgSO}_4$ , durch Erhitzen von Quecksilber mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure erhalten, ist eine farblose Masse, die durch Wasser sich zersetzt und ein citronengelbes Pulver, ein basisches Sulfat liefert, von der Zusammensetzung  $\text{HgSO}_4 + 2 \text{HgO}$ , *Turpethum minerale*.

Mit den Sulfaten der Alkalien bildet das Mercurisulfat Doppelsalze, welche 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten: z. B.  $\text{HgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , und den Doppelsulfaten des Magnesiums, Zinks etc. isomorph sind.

**Quecksilbersulfür**,  $\text{Hg}_2\text{S}$ , ist nicht bekannt. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein Mercurosalz bildet sich stets ein Gemenge von Quecksilber und Quecksilbersulfid.

**Quecksilbersulfid**,  $\text{HgS}$ , kommt in der Natur als Zinnober vor und ist das ausschliessliche Material zur Darstellung des Quecksilbers. Künstlich erhält man es: 1) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Mercurisalzlösung als schwarzen, amorphen Niederschlag, der bei Luftabschluss erhitzt sich nicht zersetzt, sondern sublimirt und dann dunkelrothe, faserig krystallinische, dem natürlichen Zinnober ähnliche Massen bildet. 2) durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefelblumen. So bereitet ist es gleichfalls ein schwarzes, schweres Pulver (*Hydrargyrum sulfuratum nigrum*, *Aethiops mineralis*). 3) durch Zusammenreiben von Quecksilber (300 Theile) mit Schwefelblumen (114 Theile) und Erwärmen der Masse mit verdünnter Kalilauge (75 Th. KHO und 450 Th.  $\text{H}_2\text{O}$ ) 8—12 Stunden lang auf  $45-50^\circ$ . Man erhält es dann als lebhaft rothes Pulver (*Hydrargyrum sul-*

*furatum rubrum*). Das rothe Quecksilbersulfid erhält man auch aus dem schwarzen beim längeren Digeriren desselben mit gelbem Schwefelammonium. Es heisst künstlicher Zinnober und ist eine geschätzte Malerfarbe.

Sowohl das schwarze wie das rothe Sulfid sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure, Salpetersäure und werden nur von Königswasser oxydirt. An der Luft erhitzt verbrennen sie mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und metallischem Quecksilber.

Die Legirungen des Quecksilbers heissen Amalgame. Mit den Metallen der Alkalien vereinigt sich das Quecksilber schon bei wenig erhöhter Temperatur unter heftiger Reaction. Bei geringem Gehalt an Kali sind diese Amalgame butterweich, bei grösserem Gehalt (über 3 Proc.) fest und schön krystallisirend. Von den anderen Metallen vereinigt sich die Mehrzahl schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilber. Gold, Silber, Zinn, Zink, Blei, Wismuth lösen sich mit Leichtigkeit in Quecksilber auf und liefern die entsprechenden Amalgame (Goldamalgam, Silberamalgam etc.). Das Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel.

#### Charakteristik des Quecksilbers und seiner Verbindungen.

Das Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es hat zu Sauerstoff keine grosse Verwandtschaft mehr und schliesst sich deshalb schon den edeln Metallen an, jedoch verbindet es sich noch direct mit demselben (wenn man es mehrere Wochen hindurch bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur erhält), wird aber durch stärkeres Erhitzen (über 400°) von demselben wieder getrennt. Es wirkt auf den Organismus heftig ein, ist sowohl für sich als auch in seinen Verbindungen ein starkes Gift, zugleich aber ein sehr geschätztes Heilmittel.

Die unlöslichen Quecksilberverbindungen wirken in kleinen Gaben abführend, die löslichen Erbrechen erregend und Entzündungen im Magen hervorrufend. Bei längerem Gebrauch bewirken sie Speichelfluss, dann eine eigenthümliche Dyscrasie, endlich den Tod.

Das Quecksilber besitzt als Dampf das specifische Gewicht 100, sein Moleculargewicht ist daher = 200 oder: ein Molecul Quecksilber besteht aus nur einem Atom Quecksilber. Diese Ausnahme macht, wie mit Sicherheit bekannt ist, noch das Cadmium, und wie mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, die grosse Mehrzahl der zweiwerthigen Metalle. Es ist vorläufig unmöglich, eine Erklärung für diese Eigenthümlichkeit zu geben.

In seinen Verbindungen besitzt es das Bestreben Doppelsalze zu erzeugen, und es ist deshalb eine sehr grosse Anzahl von Doppelsalzen, die meist gut krystallisiren, von ihm bekannt. Ferner zeigen seine Salze die Neigung, sich durch Wasser in basische Salze zu zerlegen, welche als unlösliche Stoffe sich ausscheiden, weshalb dieselben in reinem Wasser meist nicht vollständig löslich sind.

Seine Zugehörigkeit zu der Magnesiumgruppe documentirt es in seinen Oxydverbindungen durch die Analogie in der Zusammensetzung und durch den Isomorphismus seiner Doppelsulfate mit denen dieser ganzen Gruppe. In seinen Oxydulverbindungen dagegen stellt es sich mehr noch als das Kupfer an die Seite des Silbers.

Zur Erkennung des Quecksilbers in seinen Verbindungen dienen folgende Reactionen:

#### A. Mercurverbindungen:

- 1) Kali- und Natronlauge erzeugen einen schwarzen Niederschlag von Oxydul.
- 2) Ammoniak erzeugt einen schwarzen Niederschlag (Mercurammoniumverbindung).
- 3) Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag (Gemeenge von Quecksilbersulfid und Schwefel).
- 4) Salzsäure erzeugt einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

#### B. Mercurverbindungen.

- 1) Kali- und Natronlauge erzeugen einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd.
- 2) Ammoniak erzeugt einen weissen Niederschlag (Mercuriammoniumverbindung).

3) Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfid.

4) Salzsäure erzeugt keine Fällung; dagegen wird in Quecksilberchloridlösung oder in einer mit Salzsäure versetzten Lösung eines anderen Mercurisalzes durch Schwefligsäureanhydrid, durch phosphorige Säure und durch Zinnchlorür weisses Quecksilberchlorür gefällt.

5) Zink, Eisen, Zinn reduciren Quecksilber aus seinen beiden Verbindungsreihen.

Die Mercuroverbindungen gehen durch Oxydation (Salpetersäure, Chlor bei Gegenwart von Wasser, zuweilen schon durch freiwilliges Zerfallen und Erzeugung von metallischem Quecksilber) in Mercuriverbindungen über. Diese werden dagegen durch reducirende Agentien in Mercuroverbindungen zurückverwandelt.

### Silber Ag.

Atomgewicht 108.

Das Silber kommt theils als Metall (gediegen Silber), theils als Schwefelsilber (Silberglanz), am häufigsten aber in Verbindung mit Schwefel und Arsen oder Antimon, gemengt mit einer grösseren Anzahl anderer Metallverbindungen (Rothgiltigerz, Fahlerz, Silberkupferglanz), ferner häufig als geringe Beimengung im Schwefelblei, und endlich, jedoch selten, als Chlorsilber (Hornsilber), auch als Brom- und Jodsilber in der Natur vor.

Das Silber wird aus seinen Erzen je nach der Zusammensetzung derselben auf verschiedene Weise gewonnen. Sobald es frei von anderen Metallen oder Metallverbindungen vorkommt, ist seine Gewinnung höchst einfach. So braucht das gediegene Silber nur eingeschmolzen zu werden, um von allen Verunreinigungen befreit zu werden. Der Silberglanz braucht nur geröstet und dann eingeschmolzen zu werden.

Dagegen erfordern die anderen silberhaltigen Erze eine verwickelte Behandlung. Die Fahlerze und die ihnen ähnlichen Erze werden zerkleinert, mit Kochsalz gemischt und geröstet. Dadurch werden die in den Erzen enthaltenen Metallsulfide in Metalloxyde übergeführt (zum Theil auch in Sulfate), nur das Silber wird durch das hinzugesetzte Kochsalz in Silberchlorid verwandelt. Hierauf

wird die geröstete Masse mit metallischem Eisen (Eisenfeilspähnen) gemengt. Dies geschieht dadurch, dass das abermals zerkleinerte Röstgut mit Wasser angerührt und mit den Eisenspähen in grossen Fässern, die sich um ihre Achse drehen, zusammengerrührt wird. Durch das metallische Eisen wird das Silberchlorid in metallisches Silber übergeführt:



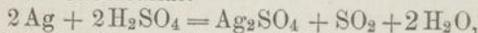
Um nun das so reducirte Silbermetall von der grossen Menge der anderen Stoffe zu trennen, wird die ganze Masse mit Quecksilber gut durchgeschüttelt. Das Silber löst sich in dem Quecksilber zu einer flüssigen Verbindung (Silberamalgam), welche man durch Absetzenlassen von den festen Bestandtheilen trennt und aus dieser durch Hitze das Quecksilber abdestillirt und das Silber alsdann rein zurückbehält.

Das im Bleiglanz enthaltene Silber wird erst gewonnen, nachdem der Bleiglanz in metallisches Blei übergeführt worden ist. Das silberhaltige Blei wird, wenn es ziemlich silberreich ist, auf etwas vertieften Herden, die aus sehr porösem Material gefertigt sind (Treibherde) geschmolzen, wodurch das Blei sich zu Bleioxyd (Glätte) oxydirt. Die Glätte wird entfernt, um die Oxydation ununterbrochen fortschreiten zu lassen. Schliesslich bleibt das Silber mit rein metallischer, höchst glänzender Oberfläche zurück (Silberblick). Diese Operation nennt man das Abtreiben des Silbers. Ist das Blei arm an Silber, so wird es geschmolzen und langsam erkalten gelassen, bis es zum Theil krystallisirt. Es scheidet sich dabei nur fast silberfreies Blei aus, während das silberhaltige flüssig bleibt. Auf diese Weise sammelt sich alles Silber in wenig Blei an, welches dann abgetrieben wird. Man nennt diese Operation das Pattinsoniren. Oder man schmelzt das silberarme Blei mit Zink, wobei das Zink alles Silber aus dem Blei aufnimmt und sich nicht mit dem geschmolzenen Blei mischt, sondern auf demselben schwimmt. Man lässt langsam erkalten, bis eben die Zinkschicht erhärtet ist und hebt sie von dem geschmolzenen Blei ab. Das silberhaltige Zink wird darauf destillirt, wobei das Silber zurückbleibt.

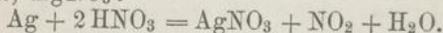
Das in den Gewerben vorkommende Silber (Münzen, Geräte) ist nie rein, sondern enthält stets Kupfer und zuweilen geringe Mengen anderer Metalle. Man stellt aus diesem unreinen Silber das reine dar, indem man es in Salpetersäure auflöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei nur das Silber als Chlorsilber gefällt wird, und den Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit Natriumcarbonat zusammenschmelzt. Das Chlorsilber verwandelt sich zuerst in Silbercarbonat, und dieses wird durch die Hitze zersetzt zu metallischem Silber. Man kann es auch in der Weise erhalten, dass man das Chlorsilber mit Zink und

Salzsäure versetzt, wobei es sich in schwammigem Zustande abscheidet.

Das Silber ist ein weisses, an der Luft sich nicht veränderndes Metall, hat das spec. Gew. 10,5, schmilzt bei etwa 1000° und destillirt in der Hitze des Knallgasgebläses. Es ist sehr dehnbar und geschmeidig, ist der beste Wärme- und Elektrizitätsleiter. Zu dünnsten Blättchen ausgeschlagen dient es als Blattsilber (*argentum foliatum*) zum Versilbern. Es verbindet sich weder bei gewöhnlicher, noch bei hoher Temperatur mit Sauerstoff, aber das geschmolzene Silber löst bis zu seinem zwanzigfachen Volumen Sauerstoff aus der Luft auf (ohne sich mit ihm zu verbinden), und entlässt ihn wieder im Momente des Erstarrens. Durch das Entweichen des Sauerstoffs in kleinen Bläschen werden Silbertheilchen fortgeschleudert, was man das Spratzen des Silbers nennt. In schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre schwärzt es sich an der Oberfläche durch Bildung von Schwefelsilber. Es verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod, wird von Salzsäure, selbst von heisser concentrirter, kaum angegriffen, löst sich dagegen in heisser concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Silbersulfat:



und in Salpetersäure selbst in der Kälte unter Bildung von Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$ :



Durch viele Metalle, wie Kupfer, Eisen, Zink wird das Silber aus seinen Salzen metallisch niedergeschlagen.

In seinen Verbindungen erscheint das Silber stets als einwerthiges Metall und besitzt in denselben viele Aehnlichkeit mit den Oxydulverbindungen des Kupfers und Quecksilbers. Man bezeichnet diese Verbindungen, da keine Verwechselung möglich ist, gewöhnlich als Oxydverbindungen (nicht Oxydulverb.), also  $\text{AgCl}$ , Silberchlorid,  $\text{Ag}_2\text{O}$  Silberoxyd etc.

#### Verbindungen des Silbers.

**Silberchlorid, Chlorsilber**,  $\text{AgCl}$ , kommt in der Natur als Hornsilber in regulären Octaëdern krystallisirt vor (am Harz, in Freiberg, Mexico, Peru). Künstlich erhält man es durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit Salzsäure

oder einem löslichen Chloride in Form eines weissen, amorphen, käsigen sich zusammenballenden Niederschlages, der unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, in concentrirter Salzsäure und Kochsalzlösung etwas, in Ammoniak, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium leicht löslich ist. Aus seiner Lösung in Ammoniak krystallisirt das Chlorsilber beim Verdunsten des Ammoniaks in grossen Octaedern.

Am Licht schwärzt sich das Chlorsilber nach sehr kurzer Zeit in Folge geringer Zersetzung. (Es bildet sich wahrscheinlich Silberchlorür.) Es schmilzt bei  $457^{\circ}$  zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden hornartigen, mit dem Messer schneidbaren Masse erstarrt.

**Silberbromid, Bromsilber, AgBr**, kommt in geringer Menge in Mexico vor. Es wird aus jedem löslichen Silbersalze durch Bromwasserstoffsäure oder ein lösliches Bromid als ein dem Chlorsilber ähnlicher, aber etwas gelblich gefärbter Niederschlag erhalten. Es ist in Ammoniak viel schwieriger löslich, als das Chlorsilber, gleicht diesem aber in allen seinen anderen Eigenschaften. Es schmilzt bei  $434^{\circ}$ . Durch Chlor wird es in der Hitze in Chlorsilber übergeführt.

**Silberjodid, Jodsilber, AgJ**, wird durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit Jodkalium als hellgelber, amorpher Niederschlag erhalten. Krystallisirt erhält man es, wenn man überschüssiges Silber mit concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelt, wobei das Silber unter heftiger Wasserstoffentwicklung sich zum Theil löst und nach einiger Zeit in hexagonalen Prismen als Jodsilber abscheidet. Es gleicht den beiden vorhergehenden Verbindungen, ist jedoch in Ammoniak so gut wie unlöslich. Durch Brom wird es in Bromsilber, durch Chlor in Chlorsilber übergeführt. Dagegen wird sowohl Chlorsilber als Bromsilber durch Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium in Jodsilber (und Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure oder die entsprechenden Kaliumsalze) verwandelt. Am Licht schwärzt es sich viel langsamer als das Chlor- und Bromsilber. Es schmilzt bei  $530^{\circ}$ .

Einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt erlangt es die Fähigkeit, fein zertheiltes metallisches Silber als festhaftende Schicht auf sich niederzuschlagen. Darauf beruht seine Anwendung in der Photographie.

**Silberfluorid, Fluorsilber**,  $\text{AgF}$ , erhalten durch Auflösen von Silberoxyd in Flusssäure, ist ein mit  $2\text{H}_2\text{O}$  krystallisirendes, in Wasser ( $\frac{1}{2}$  Theil) sehr leicht lösliches, an der Luft zerfliessliches Salz.

**Silbercyanid**,  $\text{AgCN}$ , wird durch Zusatz von Cyankalium zu einer Silbersalzlösung als weisser, käsiger, an der Luft sich nicht schwärzender Niederschlag erhalten. Es löst sich leicht in Ammoniak und in Cyankalium, mit welchem es ein Doppelsalz bildet:  $\text{KCy} \cdot \text{AgCy}$ . Diese Doppelverbindung wird zum Versilbern anderer Metalle benutzt, da aus ihr durch den elektrischen Strom das Silber sich metallisch als fest haftende, regelmässig sich ablagernde Schicht ausscheidet (galvanische Versilberung).

**Silberoxyd**,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Durch Versetzen einer Lösung von Silbernitrat mit Kaliumhydrat oder Natriumhydrat entsteht ein schwarzbrauner, amorpher Niederschlag, welcher nicht Silberhydrat,  $\text{AgHO}$ , ist, sondern Silberoxyd. Das Silberoxyd ist bei Gegenwart von Wasser eine starke Basis. Es zerfällt beim Erhitzen auf  $250^\circ$  in Silber und Sauerstoff, ebenso wird es beim Erhitzen im Wasserstoffstrom schon bei  $100^\circ$  zersetzt. Das Silberhydrat,  $\text{AgHO}$ , ist nicht bekannt. Das feuchte Silberoxyd jedoch, d. h.  $\text{Ag}_2\text{O}$  bei Gegenwart von Wasser, verhält sich in seiner Wirkung auf andere Stoffe meist wie ein echtes Hydrat.

**Silbersuperoxyd**,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  (vielleicht  $\text{AgO?}$ ), entsteht, wenn über Silber oder Silberoxyd ozonisirter Sauerstoff geleitet, oder wenn eine Lösung von Silbernitrat durch den elektrischen Strom zerlegt wird, wobei es sich am positiven Pol abscheidet. Es bildet kleine, schwarze, glänzende Octaëder. Schon bei  $100^\circ$  zerlegt es sich in Silberoxyd und Sauerstoff. Mit Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht bewirkt es eine stürmische Sauerstoffentwicklung, wobei das Wasserstoffsuperoxyd zu Wasser, es selbst aber zu metallischem Silber reducirt wird.

**Schwefelsaures Silber, Silbersulfat**,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  wird durch Auflösen von Silber in heisser concentrirter Schwefelsäure erhalten. Es bildet kleine, glänzende, rhombische Krystalle, die in kaltem Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich sind. Es ist dem wasserfreien Natriumsulfat isomorph.

**Salpetersaures Silber, Silbernitrat**,  $\text{AgNO}_3$  (*Argentum nitricum, lapis infernalis, Höllenstein*), wird durch Auflösen von Silber in Salpetersäure erhalten. Es bildet farblose, rhombische Tafeln, welche geruchlos, aber von stark ätzendem und metallischem Geschmack sind, bei ca.  $200^\circ$  zu einer hellgrünen Flüssigkeit schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Es ist in Wasser sehr leicht (in

1 Theil bei gew. Temp.), auch in Alkohol (in 4 Theilen) löslich. In reinem Zustande schwärzt es sich am Licht nicht, dagegen sehr rasch bei Berührung mit organischen Stoffen. Es färbt daher die Haut schwarz. Es wirkt stark ätzend und ist sehr giftig. Es schmilzt bei  $224^{\circ}$ ; über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verwandelt es sich zunächst unter Sauerstoffabgabe in salpetrigsaures Silber, bei weiterem Erhitzen aber zerfällt es ganz in Sauerstoff, Stickstoff, welche entweichen, und metallisches Silber. In der Medicin wird es entweder als krystallisirtes Salz, oder geschmolzen und in dünne Stängelchen gegossen (der eigentliche Höllenstein) verwendet. Seine Wirkung, sowohl als eigentliches Medicament (vornehmlich gegen Nervenkrankheiten), wie auch als Aetzmittel beruht darauf, dass sich das Silber mit den Eiweissstoffen zu eigenthümlichen Verbindungen vereinigt.

**Salpetrigsaures Silber**,  $\text{AgNO}_2$ , wird aus einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber durch salpetrigsaures Kalium gefällt und ist ein in farblosen Nadeln krystallisirendes, in Wasser schwer lösliches Salz.

**Phosphorsaures Silber**,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , wird als ein gelber, amorpher Niederschlag, **pyrophosphorsaures Silber**,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , und **metaphosphorsaures Silber**,  $\text{AgPO}_3$ , als weisse, amorphe Niederschläge aus Silbernitratlösung durch die entsprechenden Natriumsalze erhalten. Sie sind in Wasser unlöslich, in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich.

**Arsensaures Silber**,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , ist ein rother, arsenigsaures Silber,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ , ein gelber Niederschlag.

**Schwefelsilber**, **Silbersulfid**,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , kommt als Silberglanz in der Natur vor und kann künstlich entweder durch Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefel, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Silbernitratlösung erhalten werden. Das natürliche Schwefelsilber ist in regulären Octäedern krystallisirt, das künstliche amorph. Beide sind schwarz. Es ist in Wasser unlöslich, in Salpetersäure schwer und unter Zersetzung löslich, in Ammoniak unlöslich.

Trockenes Chlorsilber absorbirt reichlich (nahezu 18 Proc.) Ammoniakgas, welches es schon bei  $35^{\circ}$  entlässt. Man kann daher den durch Ammoniak entstehenden Körper als leicht zerfallende Verbindung  $2\text{AgCl} + 3\text{NH}_3$  auffassen.

Wird frisch gefälltes Silberoxyd mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit übergossen und durch gelindes Erwärmen verdunstet, so erhält man schwarze Krystalle, wahrscheinlich  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ , welche

in trockenem Zustande bei der leisesten Berührung unter heftiger Explosion sich zersetzen. Diese Verbindung heisst daher Knallsilber.

Zu den silbernen Geräthen und zu Münzen nimmt man nie reines Silber, weil dasselbe zu weich ist, sondern eine Legirung mit Kupfer. Der Gehalt an Silber, das den Werth der Geräthe bedingt, wechselt in verschiedenen Ländern, ist aber meist gesetzlich geregelt. Bei uns verwendet man zu Geräthen eine Legirung von 75 Proc. Silber und 25 Proc. Kupfer und bezeichnet dieselbe als 12löthiges Silber, d. h. in einer Mark = 16 Loth sind 12 Loth reines Silber enthalten. Zu Münzen (Thaler, Mark etc.) wird eine Legirung von  $\frac{900}{1000}$  Silber und  $\frac{100}{1000}$  Kupfer verwendet.

#### Charakteristik des Silbers und seiner Verbindungen.

Das Silber bildet mit dem Quecksilber und dem Kupfer eine kleine Gruppe, in welcher das Kupfer das Anfangsglied, das Silber das Endglied ist, während das Quecksilber in der Mitte steht. Das Kupfer tritt nur in sehr wenigen Verbindungen einwerthig auf, und auch in diesen hat es ein grosses Bestreben in die zweite Verbindungsreihe überzugehen; das Quecksilber dagegen tritt gleichmässig als ein- und zweiwerthiges Element auf, mit gleicher Leichtigkeit lässt sich von ihm eine Oxydul- oder eine Oxydverbindung herstellen. Das Silber endlich tritt nur einwerthig auf (vielleicht mit einziger Ausnahme des Superoxydes ( $\text{AgO}$ .) Das Kupfer vereinigt sich noch ziemlich leicht mit Sauerstoff, und seine beiden Oxyde ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) werden beim Glühen nicht in ihre Bestandtheile zerlegt. Das Quecksilber vereinigt sich zwar auch noch mit Sauerstoff, aber schon viel schwieriger, und seine beiden Oxyde ( $\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$ ) werden bei über  $400^\circ$  in Sauerstoff und Metall zersetzt. Das Silber vereinigt sich bei keiner Temperatur mehr mit Sauerstoff. Vom Kupfer ist noch ein Hydrat  $\text{CuOH}$ , das freilich leicht in das Oxydul übergeht, bekannt, vom Quecksilber und Silber nicht. Die Verbindungen der drei Elemente mit den Halogenen (natürlich nur diejenigen, in denen Cu und Hg einwerthig sind) sind in Wasser unlöslich. Freilich sind die meisten Silberverbindungen in Wasser schwer löslich oder ganz unlöslich (das Nitrat ist leicht löslich).

Ueber die Zugehörigkeit des Kupfers und des Quecksilbers in ihren Oxydverbindungen zur Magnesiumgruppe ist bereits oben gesprochen worden.

Charakteristisch für das Silber ist, dass sich seine Verbindungen sämmtlich mit Ausnahme des Sulfids in Ammoniak lösen.

Erkennung des Silbers in seinen Verbindungen.

In löslichen Silberverbindungen bringt Salzsäure (oder lösliche Chloride) einen weissen, käsigen, am Licht violett sich färbenden Niederschlag von Silberchlorid hervor, der in Wasser und Säuren unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist.

Die bis jetzt abgehandelten Metalle hatten, vielleicht mit einziger Ausnahme des Bleies, höchstens zwei Affinitäten. Dagegen besitzt die in sich fester geschlossene sog. Eisengruppe, Eisen, (Aluminium), Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel, mindestens zwei Affinitäten und reiht sich in diesen ihren Verbindungen wieder enger an die des Magnesiums an. Ausserdem können sie jedoch auch vierwerthig, drei von ihnen (Eisen, Mangan, Chrom) sechswerthig und das Mangan sogar siebenwerthig auftreten. Unter einander besitzen diese Metalle in jeder dieser Verbindungsreihen ganz hervorstechende Aehnlichkeiten, die nach Besprechung der einzelnen Elemente beleuchtet werden sollen.

### Eisen Fe.

Atomgewicht 56.

Das Eisen ist ausserordentlich verbreitet auf der Erde. In geringer Menge kommt es überall vor. Metallisch, gediegen, findet es sich nur in Meteoriten, d. h. in Gesteinsmassen, die aus dem Himmelsraum auf die Erde gefallen sind.

Das Eisen hat in der Hitze eine zu grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und zum Schwefel, als dass es in der früheren Periode der Erde, in welcher diese glühend war, hätte metallisch bleiben können.

Das Meteoreisen kommt zwar verbreitet, aber stets in geringer Menge vor. Es enthält immer Nickel und Mangan. Dagegen findet sich das Eisen in grösster Menge in sehr verschiedenartigen Verbindungen und bildet zuweilen ganze Gebirgsmassen.

So kommt es mit Sauerstoff verbunden vor 1) als Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Eisenglanz, Rotheisenstein), 2) als Eisenoxydhydrat

und Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Brauneisenstein), 3) als Eisenoxydoxydul,  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Magneteisenstein), ferner als Carbonat,  $\text{FeCO}_3$  (Spatheisenstein), als Phosphat (Raseneisenstein), als Bisulfid (Schwefelkies, Markassit), endlich mit Arsen (Arsenkies), mit Kupfer und Schwefel (Buntkupfererz), und in geringerer Menge in sehr vielen Silicaten. Die Ackerkrume enthält stets etwas Eisenverbindungen, und im Pflanzen- und Thierorganismus ist es ein unentbehrlicher Bestandtheil. Namentlich das Blut ist reich an Eisen, obwohl die Gesamtmenge des Blutes eines erwachsenen Mannes nicht mehr als ca.  $3\frac{1}{2}$  Gramm Eisen enthält.

Zur Darstellung des metallischen Eisens aus den Erzen werden hauptsächlich die Sauerstoffverbindungen (Rotheisenstein, Brauneisenstein, Magneteisenstein) und das Carbonat (Spatheisenstein) verwendet. Die betreffenden Erze werden genügend vorbereitet durch Kohle reducirt.

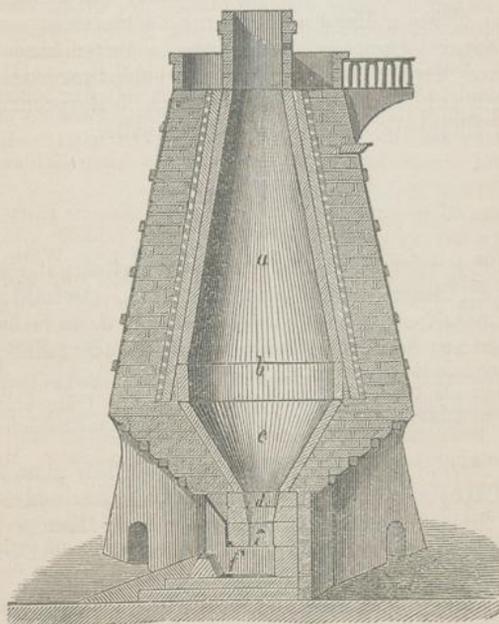


Fig. 27.

Da das Eisen erst in sehr hoher Temperatur aus seinen Sauerstoffverbindungen reducirt wird, man also eine lebhaftere Verbrennung unterhalten muss, was nur durch einen starken Luftzug geschehen kann, so würde die Luft das noch glühende Eisen oxydiren, wenn es nicht durch irgend welche Mittel vor dem Zutritt derselben geschützt würde. Diesen Schutz giebt man dem Eisen dadurch, dass man es sich mit einer Decke leicht schmelzbaren Silicats umhüllen lässt, dass man eine sog. Schlacke erzeugt. Die Eisenerze sind gewöhnlich durch Gangart verunreinigt, meist durch Thon oder Sand, die beide unschmelzbar sind, man setzt daher Stoffe zu, die die Schmelzbarkeit bewirken, gewöhnlich Kalkstein, und nennt diese Stoffe Zuschläge. Die Oefen, in denen das Eisen aus seinen Erzen gewonnen wird, besitzen eine eigenthümliche Form; wegen ihrer Höhe (30–50') heissen sie Hochöfen. Ihre Form zeigt Fig 27.

Die Erze werden erst an der Luft geglüht, um sie porös zu machen, dann zerkleinert, mit Zuschlägen vermengt in mit Steinkohlencoaks abwechselnden Schichten durch die Oeffnung des Hochofens, durch die Gicht, hineingeworfen. Von dort sinken sie allmählig in den weitesten Theil des Ofens (*b*), den Schacht, werden glühend, sinken in immer heissere Stellen des Ofens, bis sie bei *c* (Rast) durch die Kohle reducirt werden. Von dort gelangt das Eisen, welches jetzt schon von geschmolzener Schlacke umgeben ist, in den heissesten Theil des Ofens, nach *d* (Gestell), wo es schmilzt und herabfließt, bei *f* (Herd) sich mit der Schlacke sammelt und alle 12–24 Stunden in viereckige Formen abgezogen wird. Bei *e* münden Oeffnungen in den Ofen (Düsen), durch welche ein Strom heisser Luft durch mächtige Gebläse in den Ofen hineingepresst wird.

In dem Maasse nun, wie das bei *d* geschmolzene Eisen abfließt, sinkt von *c* das reducirt Eisen nach *d*, vom Schacht *a* nach *c* und endlich von der Gicht in den Schacht. Auf diese Weise hat man nur nöthig, in die Gicht stets die Schichten Erz und Kohle einzuschütten, um den Gang im Ofen zu unterhalten.

Das so erhaltene metallische Eisen ist aber durchaus kein reines Eisen, sondern enthält namentlich Kohlenstoff (3–5 Proc.), ausserdem geringe Mengen Silicium, Schwefel und Phosphor. Es heisst Roheisen. Durch seinen Kohlenstoffgehalt erlangt es die Fähigkeit, leichter zu schmelzen und in geschmolzenem Zustande in Formen, deren feinste Falten es beim Erkalten ausfüllt, gegossen werden zu können, und heisst darum auch Gusseisen. Man unterscheidet zwei Arten von Roheisen, graues und weisses. Das graue Roheisen entsteht bei langsamer Erkaltung des geschmolzenen Eisens. Dabei scheidet sich ein Theil des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs als schwarze Graphitblättchen aus und ertheilt dem Eisen eine dunkelgraue Farbe. Das graue Roheisen eignet sich namentlich zu Gusswaaren.

Das weisse Roheisen entsteht bei rascher Abkühlung des geschmolzenen Eisens. Es bleibt der Kohlenstoff mit dem Eisen

chemisch verbunden. Aber auch bei langsamer Abkühlung bildet sich weisses Roheisen, wenn dasselbe erheblichere Mengen Mangan enthält. Das weisse manganhaltige Roheisen eignet sich vorzüglich zur Erzeugung von Stahl. Es zeichnet sich durch seine grossblättrig krystallinische Structur aus und heisst Spiegeleisen.

Wenn man Roheisen in Salzsäure auflöst, so entsteht ein höchst unangenehmer Geruch, der daher rührt, dass der mit dem Eisen chemisch verbundene Kohlenstoff mit dem sich entwickelnden Wasserstoff sich verbindet zu sog. Kohlenwasserstoffen. Weisses Roheisen löst sich vollständig in Salzsäure, dagegen scheidet sich der im grauen Roheisen enthaltene Graphit als solcher ab.

Aus dem Roheisen werden durch Kohleentziehung (Entkohlung) die beiden werthvollen Eisengattungen, Schmiedeeisen und Stahl dargestellt. Alle drei Eisensorten unterscheiden sich nämlich hauptsächlich durch ihren verschiedenen Kohlenstoffgehalt. Das Schmiedeeisen ist das reinste und auch kohlenfreieste Eisen, sein

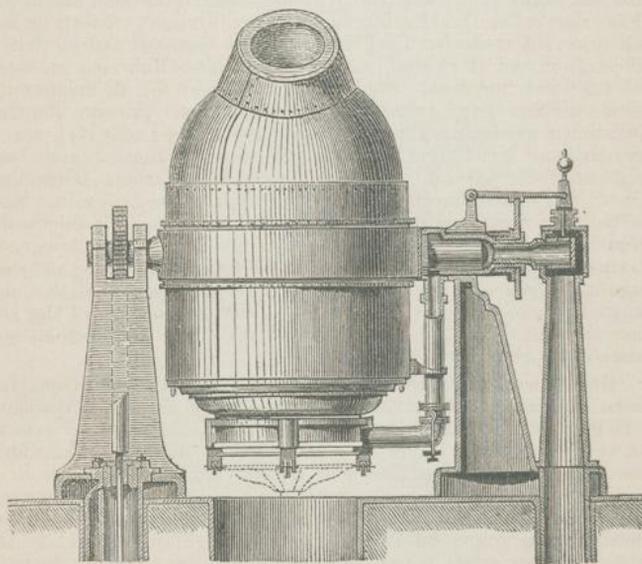


Fig. 28.

Kohlenstoffgehalt beträgt höchstens  $\frac{1}{2}$  Proc. Dann folgt der Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Proc., endlich das Gusseisen mit  $1\frac{1}{2}$  bis  $5$  Proc. Kohle.

Das Schmiedeeisen wird dargestellt, indem das Roheisen auf einem Herd geschmolzen und Luft darüber geleitet wird. Dadurch verbrennt zuerst der Kohlenstoff, ferner die anderen in geringerer Menge im Eisen enthaltenen Verunreinigungen, Silicium, Phosphor und Schwefel. Diese Operation wird Frischprocess genannt. Oder man schmelzt das Roheisen in Flammöfen unter Zusatz von Eisenoxyd und rührt die Masse mit Krücken um, bis sie teigig geworden ist (Puddelprocess).

Der Stahl wird entweder aus Schmiedeeisen durch Zusammenglühen mit Kohle dargestellt, indem Schmiedeeisenstäbe in Thonkästen, welche Kohlepulver, Holzasche und Kochsalz enthalten, eine Woche lang geglüht werden. Dabei wird aber die äussere Schicht sehr kohlereich, während die innere unverändertes Schmiedeeisen bleibt. Es werden deshalb mehrere so behandelte Stäbe unter dem Hammer zusammengeschweisst und nach den verschiedensten Richtungen hin durchgearbeitet. Ein solcher Stahl heisst Cementstahl. Jetzt wird der Stahl direct aus dem Roheisen dargestellt nach einem von Bessemer erfundenen Verfahren. In birnenförmige Gefässe (Fig. 28), welche aus schmiedeeisernen Platten zusammengesetzt und mit feuerfestem Thon gefüttert sind, wird geschmolzenes Roheisen gegossen und Luft durchgepresst. Dadurch verbrennen die Beimengungen des Eisens mit einer zuerst kleinen, dann sehr grossen Flamme (Eruptionsperiode), die allmählig wieder kleiner wird. Es verbrennen nämlich auch hier zuerst Schwefel, Phosphor, Silicium und dann Kohlenstoff, die jedes die Flamme eigenthümlich färben. Betrachtet man diese Flamme durch einen Spectralapparat, so beobachtet man die hellen Linien eines jeden Elements, schliesslich des Kohlenstoffs allein. Ein Arbeiter beobachtet nun die aus der Birne aufsteigende Flamme durch den Spectralapparat, und sobald die für Kohlenstoff charakteristischen grünen Linien des Spectrums verschwinden und ein continuirliches Spectrum sich zu bilden beginnt, wird das Gefäss abgestellt und der nun fertige flüssige Stahl in Formen gegossen. Er heisst Bessemerstahl.

Das Schmiedeeisen ist hellgrau, hat das spec. Gew. 7.7, nimmt eine hohe Politur an, ist sehr dehnbar und zähe, erweicht in Hellrothgluth und lässt sich schweissen, schmilzt aber erst in hellster Weissgluth. Wenn es gehämmert ist, hat es ein körniges, wenn es gewalzt ist, ein faseriges Gefüge. Faseriges Schmiedeeisen ist widerstandsfähiger gegen Bruch, als körniges und daher geschätzter. Wenn aber ein solches Schmiedeeisen sehr häufigen Erschütterungen ausgesetzt ist, wie das zu Hängebrücken und Eisenbahnaxen verwendete Eisen, so geht es aus dem faserigen Zustand allmählig in den körnigen über und bricht.

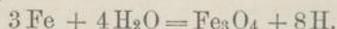
Der Stahl ist hellgrau und feinkörnig, hat das spec. Gew. 7.6—7.8, lässt sich schweissen und ist sehr biegsam. Wenn er aber zur Rothgluth erhitzt und dann rasch abgekühlt wird, so wird er sehr hart und spröde (Löschen des Stahls). Seine Härte und Sprödigkeit können in jedem beliebigen Grade ihm wieder genommen

werden durch abermaliges Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur und langsames Erkaltenlassen (Anlassen des Stahls), und zwar nehmen beide Eigenschaften um so mehr ab, je höher er zum zweiten Male erhitzt worden ist. War der gehärtete Stahl polirt worden, so nimmt er beim Anlassen durch oberflächliche Oxydation eine je nach der Temperatur wechselnde Farbe an (Anlaufen des Stahls).

Das Gusseisen ist auch nach langsamem Erkalten hart und spröde. Es ist dunkelgrau gefärbt und schmilzt von allen Eisengattungen am leichtesten.

Chemisch reines Eisen stellt man dar durch Reduction von reinem Eisenoxyd oder Eisenchlorür oder oxalsaurem Eisen mittelst Wasserstoff (*Ferrum hydrogenio reductum*). Dabei erhält man, wenn die Reductionstemperatur unter Rothgluth war, ein schwarzes Pulver von so grosser Feinheit, dass es, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, glühend wird und zu Eisenoxyd verbrennt (pyrophorisches Eisen). Es ist daher nöthig, die Reduction des Eisenoxyds durch Wasserstoff bei sehr hoher Temperatur sich vollziehen zu lassen. Das reine Eisen ist fast silberweiss, höchst politurfähig, sehr weich, aber nicht so zähe wie das Schmiedeeisen. Sein spec. Gewicht ist 7.78. Es schmilzt erst in der höchsten Weissgluth.

Das Eisen bleibt an trockener Luft unverändert, aber an feuchter Luft rostet es. Dabei verwandelt es sich durch den Einfluss des Sauerstoffs, der Kohlensäure und der Feuchtigkeit der Luft zuerst in Eisencarbonat, welches jedoch sofort sich höher oxydirt und in Eisenoxydhydrat übergeht. An der Luft erhitzt, überzieht es sich mit einer Schicht von Oxyduloxyd, welche beim Hämmern desselben abspringt (Hammerschlag). In der Rothgluth zersetzt Eisen das Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Eisenoxyduloxyd:



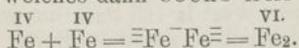
Das Eisen wird bei Berührung mit einem Magneten selbst magnetisch, weiches Eisen schneller als Stahl. Entfernt man den Magneten wieder, so verliert weiches Eisen sofort seinen Magnetismus, Stahl bleibt magnetisch. Der Magnetismus nimmt ab mit steigender Temperatur, und glühendes Eisen ist unempfindlich gegen den Magneten.

Als Arzneimittel wird auch höchst fein gepulverte

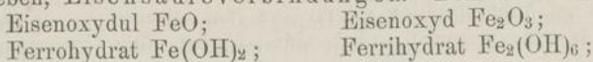
Schmiedeeisenfeile unter dem Namen *Ferrum pulveratum* oder *Limatura ferri* benutzt. Dieses Eisenpulver ist ein graues, schweres, schwach glänzendes Pulver, welches vor Luft und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden muss.

In Salzsäure und Schwefelsäure ist das Eisen unter Wasserstoffentwicklung leicht löslich. Zugleich entstehen, wenn das Eisen kohlehaltig war, Kohlenwasserstoffe, die dem Wasserstoff einen übeln Geruch verleihen. In concentrirter Salpetersäure ist das Eisen unter stürmischer Stickstoffoxydentwicklung löslich. Wenn man aber eine Eisenplatte in Berührung mit einem Platindraht in concentrirte Salpetersäure taucht, oder wenn man die Eisenplatte vorher für einen Augenblick in Salpetersäure taucht, schnell herauszieht und abwäscht, so wird sie vollständig unempfindlich gegen Salpetersäure, wird gar nicht durch dieselbe angegriffen (Passivität des Eisens).

Das Eisen tritt in drei Verbindungsreihen auf. In der einen erscheint es als zweiwerthiges Metall und schliesst sich als solches den Metallen der Magnesiumgruppe an, mit welcher es alsdann sehr grosse Aehnlichkeit zeigt. In der zweiten Verbindungsreihe dagegen tritt es vierwerthig auf. Allein stets sind alsdann zwei Eisenatome mit je einer Affinität an einander gebunden, so dass es immer als Doppelatom erscheint, welches dann sechs freie Valenzen besitzt:



In der dritten Reihe endlich, welche jedoch sehr unbeständig ist, erscheint es sogar (als einfaches Atom) mit sechs Valenzen und bildet eine Säure, die Eisensäure, deren Kaliumsalz die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  besitzt, wie schwefelsaures Kalium  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , mit dem es wahrscheinlich isomorph ist. Man bezeichnet nun die Verbindungen des Eisens, in denen dasselbe zweiwerthig ist, als Eisenoxydulverbindungen, Ferroverbindungen, diejenigen dagegen, in denen es als sechswerthiges Doppelatom erscheint, als Eisenoxydverbindungen, Ferriverbindungen. Die Verbindungen der letzten Reihe heissen, wie bereits angegeben, Eisensäureverbindungen. Demnach sind



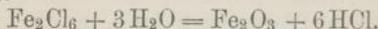
Eisenchlorür  $\text{FeCl}_2$ ;  
 Ferrosulfat  $\text{FeSO}_4$ ;

Eisenchlorid  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ;  
 Ferrisulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  etc.

#### Verbindungen des Eisens.

**Eisenchlorür**,  $\text{FeCl}_2$ , wird wasserfrei erhalten durch Ueberleiten von Salzsäuregas über erhitztes Eisen und stellt dann eine weisse, schmelzbare, in Rothgluth in sechsseitigen Blättchen sublimirende Masse dar. Durch Auflösen von Eisen in wässriger Salzsäure und Abdampfen der Lösung bei Vermeidung des Luftzutritts erhält man die Verbindung  $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  in hellgrünen, zerfliesslichen, monosymmetrischen Prismen (*Ferrum chloratum*), die nicht ohne Zersetzung von ihrem Wassergehalt befreit werden können. Das Eisenchlorür oxydirt sich leicht an der Luft. Mit Chloralkalium und Chlorammonium bildet es Doppelverbindungen.

**Eisenchlorid**,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , wird wasserfrei durch mässiges Erhitzen von Eisen in einem Chlorstrom erhalten und stellt braune, grünschillernde, metallglänzende, sechsseitige Blättchen dar. Durch Auflösen von Eisen in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure und Abdampfen der Lösung bis zum spec. Gew. 1.67 erhält man eine gelbe, krystallinische Masse, *Ferrum sesquichloratum*,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ , welche zerfliesslich und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Durch weiteres Eindampfen bis zur Syrupconsistenz erhält man das Salz  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  in gelbrothen rhombischen, sehr zerfliesslichen Tafeln. Beim Erhitzen zersetzt es sich zum Theil, indem neben Wasser Salzsäure entweicht, dann sublimirt wasserfreies Eisenchlorid, und es bleibt Eisenoxyd zurück:



Die Lösung des Eisenchlorids löst frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in grosser Menge auf. Das Eisenchlorid bildet viele Doppelsalze mit anderen Chloriden.

**Eisenjodür**,  $\text{FeJ}_2$ . Eisenfeile (3 Th.) mit Wasser und Jod (8 Th.) erwärmt, liefert nach dem Verdampfen des überschüssigen Wassers  $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (*Ferrum jodatium*), eine hellgrüne Krystallmasse.

**Eisencyanür** und **Eisencyanid** sind nicht bekannt, dagegen kennt man eigenthümliche Doppelsalze der beiden Cyanverbindungen des Eisens mit anderen Cyaniden, in denen

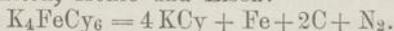
das Eisen durch die gewöhnlichen Erkennungsmittel gar nicht entdeckt werden kann, die deshalb auch kaum als eigentliche Doppelverbindungen betrachtet werden dürfen (vergl. org. Chemie).

Das Eisencyanür, welchem die Zusammensetzung  $\text{FeCy}_2$  zukommen müsste, verbindet sich nämlich mit 4 Mol. Cyankalium,  $\text{FeCy}_2 + 4\text{KCy}$  zu Kaliumeisencyanür, welches mit Salzsäure versetzt, eine eigenthümliche Säure  $\text{FeCy}_2 + 4\text{HCy}$  liefert, die nicht nach Blausäure riecht und auch die für Blausäure charakteristischen Reactionen nicht zeigt. Diese Säure muss daher als eigenthümliche Säure aufgefasst werden. Um dies auch durch die Schrift anzudeuten, schreibt man die beiden eben erwähnten Verbindungen nicht  $\text{FeCy}_2 + 4\text{KCy}$  und  $\text{FeCy}_2 + 4\text{HCy}$ , sondern  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{H}_4\text{FeCy}_6$ , und nennt sie Ferrocyankalium, Ferrocyanwasserstoffsäure. Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist demnach eine vierbasische Säure, deren vier Wasserstoffatome nicht nur durch ein und dasselbe Metall, sondern auch durch zwei verschiedene Metalle ausgetauscht werden können.

Wie das Eisencyanür mit vier Mol. Cyankalium oder anderen Cyaniden solche eigenartige Verbindungen zu liefern im Stande ist, so vermag das Eisencyanid, dem die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Cy}_6$  zukommen müsste, wenn es in isolirtem Zustande existirte, mit 6 Mol. Cyankalium oder anderen Cyanmetallen ähnliche Verbindungen zu liefern, z. B.  $\text{Fe}_2\text{Cy}_6 + 6\text{KCy}$ . Auch diese Verbindungen werden durch Salzsäure oder Schwefelsäure derart zersetzt, dass eine eigenthümliche Säure  $\text{Fe}_2\text{Cy}_6 + 6\text{HCy}$  entsteht, die gleichfalls durchaus nichts mit der Blausäure gemein hat. Man nennt diese Verbindungen Ferricyanverbindungen und schreibt sie analog den Ferrocyanverbindungen. Also: Ferricyankalium,  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ , Ferricyanwasserstoffsäure,  $\text{H}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ .

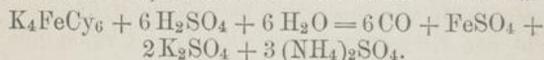
**Ferrocyankalium**,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ , *Kalium ferrocyanatum*, Gelbes Blutlaugensalz, entsteht, wenn Eisen oder Eisenverbindungen mit Cyankaliumlösung behandelt werden. Im Grossen wird es dargestellt, indem man Abfälle thierischer Stoffe, wie Horn, Klauen, Lederabfälle, Fleisch, eingetrocknetes Blut etc. mit Pottasche und Eisen zusammen glüht. Dabei entsteht durch den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der thierischen Stoffe und durch die Pottasche Cyankalium,

während der Schwefel der thierischen Stoffe sich mit dem Eisen zu Schwefeleisen verbindet. Erst wenn die Masse mit Wasser behandelt wird, bildet sich durch die Einwirkung des Schwefeleisens auf das Cyankalium Ferrocyankalium, welches durch Abdampfen der Lösung gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Es krystallisirt in gelben quadratischen Säulen mit 3 Mol. Krystallwasser, ist in 3—4 Theilen kalten Wassers löslich, verliert bei 100° sein Krystallwasser und zersetzt sich in Rothglühhitze in Cyankalium, Stickstoff, Kohle und Eisen:



Beim Erwärmen mit mässig concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt, indem die Hälfte des Cyans als Blausäure entweicht und neben Kaliumsulfat eine in Wasser unlösliche Verbindung  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{Cy}_6$  zurückbleibt:

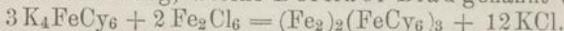
$2 \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Fe}_2\text{Cy}_6 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{HCy}$ ,  
concentrirte Schwefelsäure zersetzt es dagegen in Kohlenoxyd, Kaliumsulfat, Eisensulfat und Ammoniumsulfat:



Durch concentrirte Salzsäure erhält man die Ferrocyanwasserstoffsäure,  $\text{H}_4\text{FeCy}_6$ , eine in langen, gelblich weissen Prismen krystallisirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, an der Luft schnell durch Zersetzung blau werdende Säure.

Von den anderen Ferrocyanverbindungen erwähnen wir nur, dass die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind, die der anderen Metalle dagegen unlöslich. Das Ferrocyankupfer ist eine rothbraune Fällung, die für Kupfer charakteristisch ist, weshalb das gelbe Blutlaugensalz ein Mittel zur Erkennung von Kupfer in seinen Verbindungen bildet.

Setzt man Eisenchlorid oder ein lösliches Ferrisalz zu einer Lösung von Ferrocyankalium, so erhält man eine dunkelblaue, in sehr verdünnten Lösungen anfangs grün erscheinende Fällung, welche Berliner Blau genannt wird:

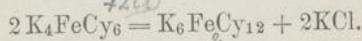


Das Berliner Blau  $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$  ist ein tiefblaues, hygroskopisches Pulver, das beim Zusammendrücken einen kupferähnlichen Glanz annimmt. Das Handelsproduct ist stets kaliumhaltig. Durch Kali- und Natronlauge wird es in Blutlaugensalz und

Eisenoxydhydrat zersetzt. Auf Zusatz eines Eisenoxydsalzes zu überschüssigem Ferrocyankalium entsteht ein tiefblauer Niederschlag, der in reinem Wasser mit blauer Farbe löslich, in salzhaltigem Wasser dagegen unlöslich ist, lösliches Berliner Blau  $K_2Fe_2(FeCy_6)_2$ .

Leitet man Chlor durch eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes, so erhält man eine braungelbe Lösung, welche beim Abdampfen

**Ferricyankalium**,  $K_3Fe_2Cy_{12}$ , oder **Rothes Blutlaugensalz** liefert:



Es bildet rothe rhombische Säulen, die in Wasser leicht löslich sind, aber in wässriger Lösung am Licht sich bald zersetzen. Durch concentrirte Salzsäure erhält man daraus die **Ferricyanwasserstoffsäure**,  $H_6Fe_2Cy_{12}$ , in braunen Krystallnadeln, die ebenfalls in wässriger Lösung sich schnell zersetzen.

Auf Zusatz einer Eisenoxydulsalzlösung zur Lösung des rothen Blutlaugensalzes entsteht eine tiefblaue Fällung, welche dem Berliner Blau sehr ähnlich ist,  $Fe_3Fe_2Cy_{12}$ , und **Turnbull's Blue** genannt wird.

Durch Eisenoxydsalzlösungen entsteht in einer verdünnteren Lösung des Ferricyankaliums keine Fällung, nur wird die Lösung dunkel gefärbt. Desgleichen bewirken Eisenoxydsalzlösungen in einer Lösung von Ferrocyankalium nur eine hellblaue Fällung, die leicht von der tiefblauen des Berliner Blaus unterschieden werden kann. Auf diese Weise kann man sehr leicht Eisenoxydulverbindungen von Eisenoxydverbindungen unterscheiden.

**Eisenoxydul**,  $FeO$ , ist ein schwer rein zu erhaltendes schwarzes Pulver.

**Eisenoxydulhydrat, Ferrohydrat**,  $Fe(OH)_2$ , wird auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu einer Eisenoxydulsalzlösung erhalten. Es ist ein weisser Niederschlag, der bei Luftzutritt durch Oxydation sich sehr bald grün, dann schwarz und endlich rothbraun färbt.

**Eisenoxyd**,  $Fe_2O_3$ , kommt vielfach in der Natur vor und ist ein wichtiges Eisenerz. In krystallisirtem Zustande (hexagonal) heisst es **Eisenglanz**, in krystallinischem Rotheisenstein, Blutstein, rother Glaskopf, je nach der Art des Vorkommens. Künstlich wird es dargestellt durch Glühen

des Eisenoxydhydrats und ist dann ein dunkel rothbraunes Pulver. Es löst sich sehr schwierig in Säuren.

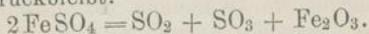
**Eisenoxydhydrat, Ferrihydrat**,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , *Ferrum oxydatum fuscum*, wird auf Zusatz von Ammoniak zu einer Eisenoxydsalzlösung als rothbrauner, voluminöser Niederschlag erhalten, der in Wasser und Alkalien unlöslich ist. Beim Kochen mit Wasser giebt das Ferrihydrat Wasser aus, wird dichter und hat dann die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$ . Der in der Natur vorkommende Brauneisenstein ist eine Verbindung von Eisenoxyd und Ferrihydrat:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ .

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat ist in Eisenchlorid und essigsauerm Eisenoxyd in grosser Menge löslich. Eine solche Lösung lässt im Dialysator (vergl. bei Kieselsäure S. 173) fast alles Eisenchlorid oder essigsaurer Eisenoxyd diffundiren, und es bleibt eine wässerige Lösung von Eisenoxydhydrat zurück. Aus einer solchen Lösung fallen geringe Mengen von Alkalien, Säuren oder Salzen sofort alles Eisenoxydhydrat gallertartig heraus.

**Eisenoxyduloxyd**,  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , kommt in der Natur in blauschwarzen Octaedern regulär krystallisirt als Magneteisenstein vor. Es bildet sich als schwarzgraues Pulver, wenn Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet wird. Auch der Hammerschlag besteht zum grössten Theil aus Eisenoxyduloxyd. Der Magneteisenstein bildet den natürlichen Magneten. Es ist auch ein dem Eisenoxyduloxyd entsprechendes Hydrat bekannt.

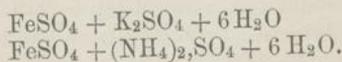
**Eisensulfat, Ferrosulfat**, *Ferrum sulfuricum*, Eisen-  
vitriol, Grüner Vitriol,  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , wird im Grossen durch Zersetzung von Schwefelkies dargestellt. Die Schwefelkiese werden angefeuchtet längere Zeit an der Luft liegen gelassen, wobei sie sich zu Eisensulfat oxydiren. Man laugt die Masse mit Wasser aus und lässt krystallisiren. Rein erhält man den Eisenvitriol durch Auflösen von Eisendraht in Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung bis zur Krystallisation. Das Eisensulfat krystallisirt in grossen, hellgrünen, monosymmetrischen Prismen mit 7 Mol. Krystallwasser, die an trockener Luft durch Verlust eines Theils ihres Krystallwassers verwittern, an feuchter Luft dagegen durch Sauerstoffabsorption sich oxydiren und mit einer gelben

Schicht (basischem Ferrisulfat) sich bedecken. Bei gew. Temp. ist es in  $1\frac{1}{2}$  Theilen Wasser löslich, bei  $100^{\circ}$  in  $\frac{1}{2}$  Theile. Die Krystalle verlieren bei  $100^{\circ}$  leicht 6 Molecüle Wasser, dagegen das siebente erst bei  $300^{\circ}$ , und das alsdann wasserfreie Salz bildet ein weisses Pulver, das an der Luft allmähig Feuchtigkeit anzieht und wieder grün wird. In der Rothgluth zersetzt es sich in Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid, welche entweichen, während Eisenoxyd zurückbleibt:



Darauf beruht die Darstellung der Nordhäuser oder rauchenden Schwefelsäure (s. S. 103).

Die verschiedenen feste Bindung der 7 Molecüle Krystallwasser und die Krystallform stellen das Eisensulfat neben die Sulfate des Magnesiums und Zinks. Noch deutlicher tritt diese Analogie hervor in den Doppelsalzen, welche der Eisenvitriol mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat bildet, die (wie die Doppelsalze jener Sulfate) die Zusammensetzung besitzen:



Diese Doppelsalze sind viel beständiger als das Eisensulfat selbst, sie verwittern nicht an trockener Luft und oxydiren sich nicht an feuchter. Zu chemisch analytischen Zwecken zieht man daher namentlich das Eisen-Ammoniumsulfat dem Eisenvitriol vor.

Man kann aber auch den Eisenvitriol selbst gegen die Einflüsse der Luft widerstandsfähiger machen, wenn man die Krystalle mit Alkohol abwäscht, oder noch besser das Eisensulfat durch Alkohol aus seiner Lösung fällt. Man erhält ein hellgrünes Krystallpulver, das sich an der Luft kaum oxydirt.

Vermischt man Mischungen von Magnesium-, Zink- und Eisensulfat, so erhält man Krystalle, welche je nach dem Verhältniss der einzelnen Sulfate zu einander in der Lösung alle drei Metalle in wechselnden Mengen enthalten. Ein solches Zusammenkrystallisiren verschiedener Stoffe ist ein gutes Erkennungsmittel für den Isomorphismus. Aber auch Kupfersulfat krystallisirt in beliebigen Verhältnissen mit dem Eisensulfat, wenn Lösungen beider Salze mit einander gemischt werden, obwohl der Kupfervitriol nur 5 Mol. Krystallwasser enthält. Eine solche isomorphe Krystallmischung

hat bei überschüssigem Eisenvitriol die Form des Eisenvitriols und auch die entsprechende Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{Cu})\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , (d. h. das Kupfersulfat enthält für seinen Theil ebenfalls 7 Mol. Krystallwasser) dagegen bei überschüssigem Kupfervitriol die Form dieses Salzes und 5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , also  $\text{Cu}(\text{Fe})\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , (vergl. Kupfersulfat S. 264).

**Ferrisulfat**,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , wird als weisse Masse erhalten, wenn eine Auflösung von Eisenoxyd in Schwefelsäure abgedampft wird. Es ist in Wasser nach längerer Berührung löslich, in concentrirter Schwefelsäure unlöslich. Eine an der Luft offen stehende Lösung von Eisenvitriol scheidet allmählig ein braungelbes Pulver aus, welches ein Gemenge verschiedener basischer Ferrisulfate ist.

Das Ferrisulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalien regulär krystallisirende Doppelsalze, die für die Metalle der Eisengruppe charakteristisch sind und deren ausgezeichnetester Vertreter das Aluminium-Kaliumsulfat ist. Die ganze Klasse dieser Doppelsalze heisst Alaune und besitzt folgende Zusammensetzung:

Eisenkaliumalaun:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

Eisennatriumalaun:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

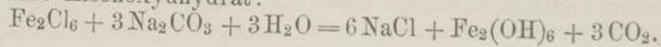
Eisenammoniumalaun:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

Die Eisenalaune sind ziemlich unbeständig, die Charakteristik der Gruppe werden wir beim Aluminium kennen lernen.

**Eisencarbonat, Ferrocyanat**,  $\text{FeCO}_3$ , kommt in der Natur als Spatheisenstein in fast farblosen, hexagonalen Krystallen (isomorph dem Kalkspath, dem Magnesit, dem Zinkspath) vor. Auf Zusatz von Natriumcarbonat zu einer Eisenoxydulsalzlösung erhält man eine weisse, voluminöse Fällung, die wahrscheinlich Eisencarbonat ist, die sich jedoch sehr rasch unter Kohlensäureentwicklung zu Eisenoxhydrat oxydirt.

Das Eisencarbonat ist in reinem Wasser unlöslich, in kohlensäurehaltigem dagegen ein wenig löslich, und so ist es in manchen Mineralquellen, den sog. Eisen- oder Stahlwässern, enthalten.

Auf Zusatz von Natriumcarbonat zu einer Eisenoxydulsalzlösung erhält man sogleich unter Entwicklung von Kohlensäure Eisenoxhydrat:



Das sich bildende Ferricarbonat zersetzt sich also sofort.

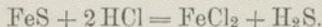
**Ferrophosphat**, *Ferrum phosphoricum*,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , kommt in der Natur unter dem Namen Vivianit vor. Es wird als ein weisser, amorpher Niederschlag erhalten, wenn gewöhnliches Natriumphosphat zu einer neutralen Eisenoxydulsalzlösung hinzugefügt wird. An der Luft oxydirt es sich schnell und wird blau. Das in der Medicin angewendete Eisenphosphat ist ein theilweis oxydirtes Salz, enthält Eisenoxyduloxyd.

**Ferriphosphat**,  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  ist ein durch Natriumphosphat in Eisenoxydsalzlösung hervorgebrachter gelblich-weisser Niederschlag, der in Wasser und Essigsäure unlöslich, in anderen Säuren leicht löslich ist.

**Ferripyrophosphat**, *Ferr. pyrophosphoricum*,  $(\text{Fe}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ , ist ein durch Natriumpyrophosphat in Eisenoxydsalzlösungen hervorgebrachter weisser Niederschlag. Dieses Salz in citronensaurem Ammoniak gelöst ist officinell.

**Ferrosilicat** ist ein grünes, **Ferrisilicat** ein gelbes Glas. Mit gewöhnlichem Glase zusammengesmolzen färben daher Eisenoxydulverbindungen dasselbe grün, Eisenoxydsalze hellgelb.

**Eisensulfid**,  $\text{FeS}$ . Eisen verbindet sich sehr leicht mit Schwefel. Eisenfeilspähne und Schwefelblumen innig gemengt vereinigen sich nach wenigen Tagen, wenn man sie unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Eisen und Schwefel zusammengesmolzen verbinden sich unter Feuererscheinung. So dargestellt bildet das Schwefeleisen eine grauschwarze, harte, spröde Masse, die durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung sich zersetzt und daher zur Darstellung von Schwefelwasserstoff benutzt wird:



Dasselbe Eisensulfid,  $\text{FeS}$ , entsteht auch, wenn eine Eisenoxydulsalzlösung oder auch eine Eisenoxydsalzlösung mit Schwefelammonium versetzt wird (in letzterem Falle unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel). Es ist alsdann ein sammetschwarzes Pulver, das in feuchtem Zustande sich schnell oxydirt (es absorbirt 4 Atome O und verwandelt sich in  $\text{FeSO}_4$ ), in Säuren unter Zersetzung sehr leicht löslich ist und daher aus saurer Lösung nicht gefällt werden kann.

**Eisenbisulfid**,  $\text{FeS}_2$ , kommt in der Natur regulär krystallisirt als Schwefelkies und in rhombischen Krystallen als Wasserkies, Markasit, vor. In starker Rothgluth entlässt das Eisenbisulfid einen Theil des Schwefels.

Es sind auch Verbindungen des Eisens mit Stickstoff,  $\text{Fe}_2\text{N}$ , mit Phosphor,  $\text{FeP}$  und  $\text{Fe}_2\text{P}$ , und mit Kohlenstoff,  $\text{FeC}_2$ , bekannt.

Beim Zusammenschmelzen von Eisen mit Salpeter, beim Durchleiten eines starken Chlorstroms durch Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt ist, und endlich beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch concentrirte Kalilauge, wenn als positive Elektrode ein Eisenstab benutzt wird, entsteht eisensaures Kalium,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , welches tiefrothe Krystalle bildet, in Wasser mit tiefrother Farbe löslich ist, sich darin aber bald unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt. Die freie Eisensäure ist nicht bekannt.

Auf den Organismus wirken Eisenverbindungen in kleinen Gaben adstringirend und vermehren den Eisengehalt des Blutes.

#### Charakteristik des Eisens und seiner Verbindungen.

Das Eisen steht, soweit es als bivalentes Element Verbindungen eingeht (in seinen Oxydulverbindungen) vollständig innerhalb der Magnesiumgruppe und ist den ersten Gliedern dieser Gruppe weit ähnlicher als z. B. Cadmium, Blei. Es verbindet sich leicht mit Sauerstoff, zersetzt in der Glühhitze das Wasser, sein Sulfat besitzt 7 Mol. Krystallwasser, die Doppelsulfate mit den Sulfaten der Alkalien sind leicht darstellbar und sehr stabil. Dagegen tritt uns beim Eisen zum ersten Male ein Metall entgegen, welches ein sechswerthiges Doppelatom liefert, als solches die beständigsten Verbindungen bildet und so eine besondere Metallgruppe als erstes Glied eröffnet. Endlich tritt es als säurebildendes Element noch auf und steht, was Zusammensetzung und Krystallform der Salze (eisensaure Salze, Ferrate) betrifft, der Schwefelgruppe nahe. Diese Verbindungen sind jedoch wegen ihrer sehr leichten Zersetzbarkeit

wenig gekannt, wir werden analogen Salzen beim Chrom begegnen.

In ihren charakteristischen Reaktionen unterscheiden sich die Eisenoxydulverbindungen von den Eisenoxydverbindungen ganz wesentlich. Sie können leicht in einander übergeführt werden. Durch oxydirende Mittel (Salpetersäure, Chlor bei Gegenwart von Wasser etc. und allmählich schon durch den Sauerstoff der Luft) gehen die Oxydulverbindungen in Oxydverbindungen über, umgekehrt werden die Oxydverbindungen in Oxydulverbindungen übergeführt durch reducirende Mittel (Schwefligsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff, nascirenden Wasserstoff etc.). Eisensäureverbindungen brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden.

1) Kali- und Natronlauge und Ammoniak erzeugen in den Ferroverbindungen einen weissen, schnell grün werdenden Niederschlag von Ferrohydrat,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , in Ferriverbindungen einen rothbraunen, voluminösen Niederschlag von Ferrihydrat,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ .

2) Die Carbonate der Alkalien erzeugen in Ferrosalzen einen weissen, schnell sich oxydirenden und rothbraun werdenden Niederschlag, in Ferrisalzen nur Ferrihydrat,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ .

3) Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren Lösungen der Ferrosalze keine Fällung, in denen der Ferrisalze Abscheidung von Schwefel, wegen der Reduction derselben zu Ferrosalz. In neutralen Lösungen entsteht im ersteren Falle eine geringe Fällung von Eisensulfid,  $\text{FeS}$ .

4) Schwefelammonium erzeugt in den Salzen beider Reihen einen schwarzen Niederschlag von Eisensulfid,  $\text{FeS}$ .

5) Ferrocyankalium erzeugt in Ferrosalzen einen weissen, an der Luft schnell blau werdenden Niederschlag, in Ferrisalzen einen tiefblauen Niederschlag von Berliner Blau.

6) Ferricyankalium erzeugt in Ferrosalzen einen tiefblauen Niederschlag von Turnbull's Blue, in Ferrisalzen nur eine Braunfärbung, keine Fällung.

7) Sulfoeyankalium bewirkt in Ferrosalzen keine Veränderung, in Ferrisalzen eine tiefrothe Färbung.

8) Natriumphosphat erzeugt in Ferroverbindungen

eine weisse, an der Luft blau werdende Fällung, in Ferriverbindungen eine weisse Fällung.

9) Gerbstoff verändert Ferrosalze anfangs nicht, allmählig scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab. In Ferrisalzen dagegen entsteht sofort eine blauschwarze Fällung (Dinte).

Aber durch alle diese Reagentien kann das Eisen weder in dem gelben noch in dem rothen Blutlaugensalz nachgewiesen werden, vielmehr sind diese gerade durch Eisensalze am leichtesten zu erkennen, und zwar erzeugen in gelbem Blutlaugensalz Ferrisalze, in rothem Blutlaugensalz Ferrosalze eine tiefblaue Fällung.

### Aluminium Al.

Atomgewicht 27.4.

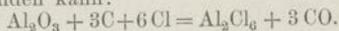
Das Aluminium kommt ebenso verbreitet wie das Eisen auf der Erde vor. Es findet sich nie gediegen, selten als Oxyd (Rubin, Saphir, Korund, Smirgel) und als Hydrat (Diaspor), häufig als Silicat (Thon), und namentlich mit anderen Metallsilicaten verbunden (Feldspath, Glimmer, welche die Hauptbestandtheile ganzer Gebirgsmassen bilden). Endlich kommt es noch als Fluorid mit Fluornatrium verbunden unter dem Namen Kryolith vor.

Das Aluminiummetall wird durch Glühen des Aluminiumchlorids oder besser der Doppelverbindung von Aluminiumchlorid-Natriumchlorid mit metallischem Natrium dargestellt. Das Aluminium ist ein fast silberweisses Metall, von hohem Glanz, sehr dehnbar und zähe, so dass es sich zu dünnem Blech auswalzen und zu feinem Draht ausziehen lässt. Sein spec. Gewicht ist 2.67, also sehr klein, viermal so klein als das des Silbers. In der Rothgluth schmilzt es. An der Luft hält es sich unverändert, selbst beim Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt oxydirt es sich nicht merklich. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen, von Schwefelsäure in der Hitze gelöst, dagegen löst es sich leicht unter Wasserstoffentwicklung in Salzsäure, in Kali- und in Natronlauge.

Vom Aluminium ist nur eine Reihe von Verbindungen bekannt, und zwar die der Eisenoxydreihe entsprechende. Das Aluminium tritt also nur als Doppelatom auf,  $Al_2$ , und ist als solches sechswerthig.

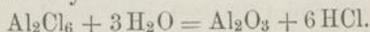
**Aluminiumchlorid**,  $Al_2Cl_6$ , wird entweder durch Erhitzen von Aluminium in einem Chlorströme erhalten, oder durch starkes Glühen eines Gemenges von Aluminiumoxyd und Kohle in einem Chlorgasstrom.

Wenn auch das Aluminiumoxyd durch Kohle allein selbst in den höchsten Temperaturen nicht reducirt wird, so tritt diese Reducation doch ein, wenn zugleich das entstehende Aluminium mit Chlor sich verbinden kann:



Wir haben dieselbe Erscheinung schon beim Bor (S. 156) und beim Silicium (S. 171) kennen gelernt.

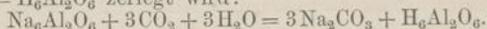
Das Aluminiumchlorid ist eine weisse, krystallinische, leicht sublimirende Masse, die an der Luft schnell zerflieset. Krystallwasserhaltiges Aluminiumchlorid,  $Al_2Cl_6 + 12H_2O$ , entsteht, wenn man Aluminiumhydrat in Salzsäure auflöst und die Lösung verdampft. Alsdann bildet es schnell zerfliessliche Krystalle, die von ihrem Krystallwasser nicht ohne Zersetzung befreit werden können. Beim Erhitzen geben dieselben nämlich Wasser und Salzsäure ab und hinterlassen Aluminiumoxyd:



Das Aluminiumchlorid bildet mit sehr vielen Chloriden Doppelverbindungen, von denen wir nur die mit Natriumchlorid,  $Al_2Cl_6 + 2NaCl$ , erwähnen, welche erhalten wird, wenn Aluminiumoxyd mit Kohle und Kochsalz gemengt und über das glühende Gemenge Chlor geleitet wird. Es ist schwerer flüchtig und nicht so leicht zerfliesslich als das Aluminiumchlorid selbst und dient jetzt allgemein zur Darstellung des Aluminiummetalls im Grossen.

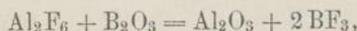
**Aluminiumfluorid**,  $Al_2F_6$ , entsteht durch Einwirkung von Flusssäuregas auf stark erhitztes Aluminiumoxyd und ist ein in Rhomboëdern krystallisirender, in Wasser unlöslicher Körper. Eine Doppelverbindung mit Natriumfluorid,  $Al_2F_6 + 6NaF$ , ist der in mächtigen Lagern in Grönland vorkommende Kryolith. Der Kryolith wird durch Glühen mit Kalk zersetzt. Es entsteht Fluorcalcium (Flussspath  $CaF_2$ ) und sog. Natriumaluminat (s. später),  $Na_6Al_2O_6$ , welches in Wasser löslich ist und seinerseits durch Ein-

leiten von Kohlensäure in Natriumcarbonat und Aluminiumhydrat  $\text{Al}_2(\text{OH})_6 = \text{H}_6\text{Al}_2\text{O}_6$  zerlegt wird:



Darauf beruht eine Darstellungsmethode von Soda aus Kryolith im Grossen (s. S. 220).

**Aluminiumoxyd, Thonerde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$** , kommt in der Natur in hexagonalen Prismen krystallisirt vor, entweder farblos (Korund) oder durch geringe Beimengungen (von Chrom- oder Kobaltverbindungen) roth oder blau gefärbt (Rubin und Saphir), oder endlich in unreinem Zustande, kieselsäure- und eisenhaltig (Smirgel). Dargestellt wird es durch Glühen von Aluminiumhydrat und ist dann ein weisses, amorphes Pulver, das im Knallgasgebläse schmilzt. Man kann es auch durch Glühen von Aluminiumfluorid mit Borsäureanhydrid bis zur Weissgluth krystallisirt erhalten. Dabei entsteht gasförmiges Borfluorid, welches entweicht:



während reines Aluminiumoxyd zurückbleibt.

Das krystallisirte Aluminiumoxyd ist nächst dem Diamanten der härteste Körper, weshalb der Smirgel als Pulver zum Schleifen von Glas vielfache Verwendung findet. Ferner ist das krystallisirte und auch das stark geglühte Aluminiumoxyd in Säuren vollständig unlöslich und kann nur durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat,  $\text{KHSO}_4$ , oder mit Kaliumhydrat in lösliche Verbindungen übergeführt werden.

**Aluminiumhydrat,  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , *Alumina hydrata***, kommt als Hydrargyllit in der Natur vor. Es wird auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumcarbonat zu einer Aluminiumsalzlösung erhalten und ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag, der in Säuren und in Kali- und Natronlauge leicht löslich ist, aber beim anhaltenden Kochen mit Wasser (24 Stunden lang), ohne seine Zusammensetzung zu ändern, die Eigenschaft der Leichtlöslichkeit verliert. Ein anderes Aluminiumhydrat,  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , kommt in der Natur unter dem Namen Diaspor vor.

Frisch gefälltes Aluminiumhydrat ist in Aluminiumchloridlösung leicht löslich. Eine solche Lösung lässt im Dialysator das Aluminiumchlorid diffundiren, und man erhält schliesslich eine wässerige Lösung von Aluminiumhydrat,

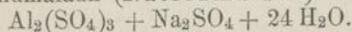
welche durch sehr geringe Mengen von Säuren oder Alkalien zum Coaguliren gebracht wird.

Das Aluminiumhydrat besitzt die eigenthümliche, für die Färberei ausserordentlich wichtige Eigenschaft, organische Farbstoffe aus ihrer Lösung als fest haftende, farbige Decke auf sich niederzuschlagen. Es wird daher als sog. Beizmittel beim Färben benutzt.

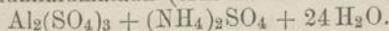
**Aluminiumsulfat**,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ , kommt in der Natur (Haarsalz) vor. Es wird im Grossen dargestellt: entweder durch Auflösen des bei der Verarbeitung des Kryoliths gewonnenen Aluminiumhydrats in Schwefelsäure, oder durch Zersetzen des Thons (Aluminiumsilicat) mit Schwefelsäure. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden dünnen Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser, verliert dasselbe alsdann und wird schliesslich wasserfrei.

Das Aluminiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalien eine Reihe ausgezeichnet krystallisirender Doppelsalze, welche in der Technik seit langer Zeit vielfache Verwendung finden und deren eines, das Aluminiumsulfat-Kaliumsulfat (Alaun, *Alumen*) sogar dem Elemente (Aluminium) den Namen gegeben hat. Aber nicht nur das Aluminiumsulfat bildet diese Doppelsalze, sondern auch das Eisen, das Chrom und das Mangan. Man fasst alle diese Doppelsalze unter dem Namen Alaune zusammen und unterscheidet sie durch Vorsetzung der Namen der beiden in ihnen enthaltenen Metalle. Ihre Zusammensetzung ist:  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{A}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , wenn wir unter M ein Element der Eisengruppe, unter A ein Alkalimetall verstehen. Demnach ist:

Kaliumaluminiumalaun (Alaun)  $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ ,  
Natriumaluminiumalaun (Natriumalaun)

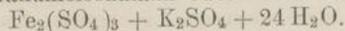


Ammoniumaluminiumalaun (Ammoniumalaun)



Bei den Aluminiumalaunen lässt man den Namen Aluminium fort und den Kaliumalaun selbst bezeichnet man als Alaun schlechweg.

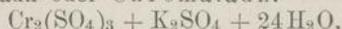
Ferner Kaliumeisenalaun oder Eisenalaun:



Natriumeisenaun:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

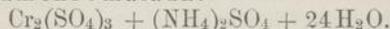
Ammoniumeisenaun:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

Kaliumchromalaun oder Chromalaun:



Natriumchromalaun:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

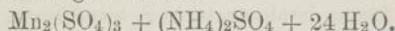
Ammoniumchromalaun:



Manganalaun:  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

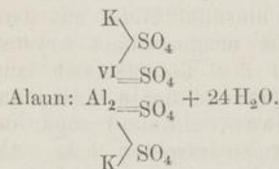
Natriummanganalaun:  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

Ammoniummanganalaun:



Die zwei sehr selten vorkommenden alkalischen Metalle Rubidium und Cäsium können natürlich ebenfalls für Kalium etc. in den Alaunen enthalten sein. Ja sogar das Thallium, welches nicht zu den Alkalien gehört, kann das Alkalimetall vertreten.

Die Constitution dieser Salze ist folgende:



Wie die Sulfate vermögen auch die Seleniate solche Alaune zu bilden, welche mit den gewöhnlichen Alaunen isomorph sind.

Alle Alaune krystallisiren in regulären Octaëdern oder Würfeln und können in beliebigen Verhältnissen aus Gemischen ihrer Lösungen beim Verdunsten der Lösung mit einander krystallisiren.

**Alaun, Kaliumaluminiumalaun, *Alumen*,**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , wird auf verschiedene Weise dargestellt. 1) Aus dem bei Tolfa bei Rom und in Ungarn vorkommenden Alaunstein  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}_2(\text{OH})_6$ . Dieser wird erhitzt (gebrannt), bis sich Schwefeligsäureanhydrid zu entwickeln beginnt und dann in Wasser gelöst. Dabei löst sich Alaun auf und Aluminiumoxyd bleibt zurück. Es wird also dabei nur das Aluminiumhydrat in Aluminiumoxyd verwandelt. 2) Aus Alaunschiefer, der ein mit Braunkohle und Schwefelkies durchsetzter Thon (Aluminiumsilicat) ist. Man lässt ihn lange Zeit an der Luft liegen, wobei der Schwefelkies,  $\text{FeS}_2$ , in Eisensulfat,  $\text{FeSO}_4$ , und Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sich oxydirt, welche ihrerseits den Thon zersetzt. Um diese Zersetzung zu vollenden und um das schädliche Eisensulfat zu entfernen, wird darauf der

Alaunschiefer erhitzt, geröstet. Die geröstete Masse wird erst mit Wasser angefeuchtet wieder längere Zeit liegen gelassen, dann ausgelaut. Es löst sich Aluminiumsulfat auf, welches wegen seiner Leichtlöslichkeit in Lösung bleibt, während basische Ferrisulfate und noch unzersetztes Eisensulfat sich ausscheiden. In der Mutterlauge löst man schliesslich in der Hitze Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid auf und erhält beim Erkalten der Lösung Alaun. Durch Umkrystallisiren wird er gereinigt.

Der Alaun krystallisirt in grossen, farblosen Octäedern, die einen süssen, hinterher adstringirenden Geschmack besitzen, beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser schmelzen und bei weiterem Erhitzen durch allmäligen Verlust des Krystallwassers wasserfrei werden und eine grossblasige, schwammige Masse bilden (gebrannter Alaun, *Alumen ustum*). Der Alaun ist in 8 Theilen Wasser von gewöhnl. Temp., in einem Dritttheil siedenden Wassers löslich. Wird zu einer kochenden Alaunlösung Kalium- oder Natriumcarbonat vorsichtig hinzugefügt, so entsteht ein Niederschlag, der wieder verschwindet, und aus dieser Lösung scheidet sich der Alaun in Würfeln aus (cubischer Alaun). (Der aus Alaunstein dargestellte Alaun ist immer cubisch). Wird dagegen mit Zusatz von Kalium- und Natriumcarbonat fortgeföhren, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, so erhält man in diesem Niederschlag ein Salz, welches die Zusammensetzung des Alaunsteins besitzt:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}_2(\text{OH})_6$ .

Natrium- und Ammoniumalaun sind dem gew. Alaun sehr ähnlich und werden wie dieser dargestellt. Der jetzt im Handel vorkommende Alaun besteht sehr häufig fast ausschliesslich aus Ammoniumalaun.

**Aluminiumsilicate** sind auf der Erde ausserordentlich verbreitet. Am wichtigsten sind Kaolin und Thon, beide wasserhaltige Aluminiumsilicate, von denen der Thon nur mit Eisen- und anderen Silicaten verunreinigt ist. Sie sind beide durch Zersetzung des Feldspaths und ähnlicher Mineralien entstanden. Der Feldspath ist nämlich eine Doppelverbindung von Aluminiumsilicat mit Kalium- oder Natriumsilicat, aus welchem durch die ununterbrochene Einwirkung der Kohlensäure und des Wassers durch die atmosphärischen Einflüsse ein eigenthümliches saures Kaliumsilicat, das im Wasser sich löst, weggeführt wird, während basisches Alu-

miniumsiliicat zurückbleibt. In reinem Zustande heisst nun der zurückbleibende Theil Kaolin oder Porzellanthon. Er hat die Zusammensetzung  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3 + \text{H}_4\text{Al}_2\text{O}_5$ , bildet mit Wasser einen knetbaren Teig, ist plastisch, unschmelzbar, verringert aber durch Glühen sein Volumen beträchtlich (schwindet). Man benutzt reinen Kaolin zur Darstellung feuerfester, d. h. unschmelzbarer Steine, zu Chamottesteinen, dagegen ein Gemenge von Kaolin mit Feldspath zur Darstellung von Porzellan. Durch den Zusatz von Feldspath erlangt nämlich der Kaolin die Fähigkeit in höchster Weissgluth wenn auch nicht zu schmelzen, so doch zusammenzusintern, und das Porzellan ist eine so zusammengesinterte Masse. Wenn jedoch das Gemenge nicht bis zu hoher Weissgluth erhitzt wird, so erhält man eine poröse, Wasser durchlassende Masse, die häufig auch zu Geschirr benutzt wird und Fayence heisst. Das Fayencegeschirr muss mit einer Glasur bekleidet werden, d. h. mit einer Schicht leicht schmelzbarer Silicate, mit einer Glasschicht. Gewöhnlich werden jedoch auch Porzellangegegenstände glasirt, um ihnen Glanz zu verleihen. Gewöhnliche Töpferwaaren werden aus unreinem Thon gefertigt.

Wird Thon mit Kalk zusammengeglüht, so erhält man eine Masse, welche die Eigenschaft besitzt, mit Wasser angerührt nach einiger Zeit eine steinharte Consistenz anzunehmen und auch unter Wasser steinhart zu bleiben. Diese Masse wird statt des Mörtels bei Wasserbauten benutzt und heisst Cement oder hydraulischer Kalk (s. S. 233).

Unter dem Namen Lasurstein (*lapis lazuli*) findet sich in Asien ein als Schmuckstein höchst geschätztes Mineral, dessen Pulver früher einen äusserst werthvollen blauen Farbstoff, das Ultramarin, lieferte. Dieses Mineral besteht aus Aluminiumsiliicat, Natrium- und Calciumsiliicat, und Sulfaten und Sulfiden dieser Metalle. Gegenwärtig stellt man das Ultramarin in grossem Maassstabe künstlich dar. Thon wird mit Kohle, Schwefel und Natriumcarbonat oder mit Kohle und Natriumsulfat (die Kohle reducirt in der Hitze das Sulfat zu Sulfid) geglüht. Man glüht zuerst unter Luftabschluss und erhält eine grüne Masse, das grüne Ultramarin, welche mit Schwefel versetzt und bei Luftzutritt

abermals geglüht, blau wird und das blaue Ultramarin liefert. Beide Sorten sind Handelsartikel. Durch Salzsäure werden beide unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabscheidung entfärbt. Ihre Zusammensetzung ist nicht genau bekannt, sie enthalten Natriumaluminiumsilicat und Natriumpolysulfide.

Das Aluminiumhydrat spielt sehr starken Basen, namentlich Kalium- und Natriumhydrat gegenüber, die Rolle einer Säure. Es ist in Kali- und Natronlauge leicht löslich, und aus dieser Lösung werden durch Alkohol Niederschläge erhalten, welche die Zusammensetzung  $K_2Al_2O_4$  oder  $KAlO_2$  und  $Na_2Al_2O_4$  oder  $NaAlO_2$  besitzen. Sie heißen Kaliumaluminat und Natriumaluminat. Das Kaliumaluminat ist krystallisirt, das Natriumaluminat amorph. In wässriger Lösung werden sie durch Kohlensäure unter Abscheidung von Aluminiumhydrat zersetzt. Der in der Natur vorkommende Spinell kann als Magnesiumaluminat,  $MgAl_2O_4$ , aufgefasst werden.

Das Aluminium legirt sich mit den meisten Metallen, doch können wir hier nur eine anführen, die Legirung von Aluminium mit Kupfer, die sog. Aluminiumbronze. Diese aus 94—90 % Kupfer und 6—10 % Aluminium bestehende Metallmischung besitzt eine dem Gold sehr ähnliche gelbe Farbe, ist sehr fest (fester als die gewöhnliche Bronze), schwerer schmelzbar als Kupfer, an der Luft unveränderlich und wird jetzt vielfach zu Schmuckgegenständen und Geräthschaften benutzt.

#### Charakteristik des Aluminiums und seiner Verbindungen.

Das Aluminium steht sowohl als Metall, als auch in seinen Verbindungen dem Eisen sehr nahe. Wie dieses zersetzt es Wasser bei hoher Temperatur, ebenso löst es sich in Salzsäure mit Leichtigkeit auf, dagegen unterscheidet es sich von dem Eisen durch seine Unangreifbarkeit durch Salpetersäure und durch seine leichte Löslichkeit in Kali- und Natronlauge. Seine Verbindungen entsprechen nur den Ferriverbindungen, besitzen analoge Zusammensetzung und

ähnliche Krystallform wie diese. Jedoch ist das Aluminiumhydrat eine noch schwächere Basis als das Ferrihydrat und spielt starken Basen gegenüber die Rolle einer schwachen Säure, daher seine Leichtlöslichkeit in Kali- und Natronlauge, während es mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure etc., sich nicht zu salzartigen Verbindungen vereinigt. Das Aluminium wird in seinen Verbindungen durch folgende Reactionen erkannt:

1) Kali- und Natronlauge fällen aus Aluminiumsalzlösungen Aluminiumhydrat zum Theil aus, lösen es aber, im Ueberschuss zugesetzt wieder auf.

2) Ammoniak fällt aus Aluminiumsalzlösungen Aluminiumhydrat, das im Ueberschuss des Fällungsmittels sich nicht wieder löst.

3) Die Carbonate der Alkalien fällen Aluminiumhydrat unter Kohlensäureentwicklung.

4) Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung.

5) Ammoniumsulfid wirkt wie Ammoniak und fällt nur Aluminiumhydrat, nicht Aluminiumsulfid.

### Chrom Cr.

Atomgewicht 52.

Das Chrom kommt nie metallisch, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff und anderen Metalloxyden auf der Erde vor. Das verbreitetste Chromerz ist der Chromeisenstein,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , der dem Magneteisenstein,  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , analog zusammengesetzt ist. Seltener findet sich das Chrom als chromsaures Blei (Rothbleierz).

Das Chrommetall wird entweder durch Reduction des Chromoxyds mittelst Kohle bei sehr hoher Temperatur dargestellt, wobei es kohlehaltig und als halbzusammengesinterte Masse erhalten wird, oder durch Glühen von Chromchlorid mit überschüssigem Zink unter einer schützenden Decke von Chlorkalium und Chlornatrium. Dabei erhält man das Chrom in dem Zink gelöst, von welchem es durch Behandeln mit Salpetersäure befreit werden kann und ein hellgraues, metallisch glänzendes, krystallinisches Pulver bildet. Das Chrom ist ein sehr hartes Metall, schneidet Glas, ist nicht magne-

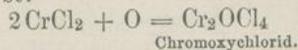
tisch, vom spec. Gew. 6.8. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure, letztere bei gelindem Erwärmen, lösen es sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung, dagegen ist Salpetersäure, selbst concentrirte, ohne jegliche Einwirkung. Durch Erhitzen an der Luft wird es nur langsam oxydirt.

Das Chrom tritt in denselben drei Verbindungsstufen auf wie das Eisen,

- 1) als zweiwerthiges einfaches Atom, z. B.  $\text{CrCl}_2$ ;
- 2) als sechswerthiges Doppelatom (also ursprünglich vierwerthig), z. B.  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$ ;
- 3) als sechswerthiges einfaches Atom, z. B.  $\text{CrO}_3$ .

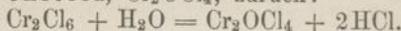
In der ersten Verbindungsreihe besitzt das Chrom in ausserordentlich hohem Maasse das Bestreben, sich höher zu oxydiren, es sind daher die Oxydulverbindungen meist schwierig darstellbar und namentlich in feuchtem Zustande sorgfältig vor Zutritt der Luft zu bewahren. Dagegen sind die beiden anderen Reihen, vorzüglich die dritte, die Chromsäurereihe hervorzuheben.

**Chromchlorür**,  $\text{CrCl}_2$ , entsteht durch Glühen von Chromchlorid im Wasserstoffgase, ist eine weisse, krystallinische Masse, die mit blauer Farbe sich in Wasser löst und in wässriger Lösung begierig Sauerstoff aus der Luft anzieht und sich grün färbt:



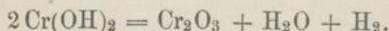
**Chromchlorid**,  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$ , wird wie das Aluminiumchlorid dargestellt, indem ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in einem Chlorstrom stark geglüht wird. Es bildet alsdann pfirsichblüthrothe, stark glänzende Blättchen, die in Hellrothgluth in einem Chlorstrom sich sublimiren lassen, aber an der Luft erhitzt, das Chlor abgeben und dafür Sauerstoff aufnehmen und in Chromoxyd sich umwandeln. In reinem Zustande ist es in kaltem Wasser vollständig unlöslich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser sehr langsam mit grüner Farbe löslich. Wenn man aber Chromchlorid mit kaltem Wasser übergiesst und eine Spur Chromchlorür hinzufügt, so löst sich das Chromchlorid schnell und leicht auf. Die Lösung des Chromchlorids hinterlässt beim allmäligen Verdunsten grüne, zerfliessliche Krystalle  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Dieselben Krystalle erhält man beim Auf-

lösen von Chromhydrat,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ , in Salzsäure und Verdunstenlassen der Lösung. Aus diesem wasserhaltigen Chromchlorid lässt das Krystallwasser sich nicht entfernen, ohne dass das Chromchlorid selbst Zersetzung erleidet, es bleibt beim Erwärmen desselben unter Salzsäureentwicklung Chromoxychlorid,  $\text{Cr}_2\text{OCl}_4$ , zurück:



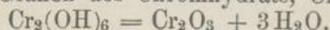
Es ist auch eine dem Ferricyankalium oder rothen Blutlaugensalz analoge Verbindung bekannt, das Chromicyankalium,  $\text{K}_6\text{Cr}_2\text{Cy}_{12}$ , welches in hellgelben Krystallen krystallisirt und von Säuren unter Blausäureentwicklung zersetzt wird.

**Chromoxydul** ist nicht bekannt, **Chromoxydulhydrat**,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , ein braungelber Niederschlag, der beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung in Chromoxyd sich verwandelt:

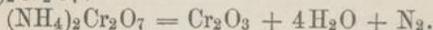


**Chromoxyd**,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , kann auf verschiedene Weise dargestellt werden:

1) Durch Glühen des Chromhydrats,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ :

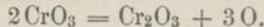


2) Durch Erhitzen von sogenanntem Ammoniumbichromat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :

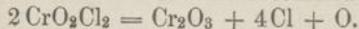


Dabei bläht das Ammoniumbichromat sich stark auf und liefert das Chromoxyd als theebblätterartige grüne Masse.

3) Durch Glühen von Chromsäureanhydrid:



4) Durch Glühen des Chromsäurechlorids  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ :



Man leitet den Dampf des Chromsäurechlorids durch eine glühende Röhre. Nach den drei ersten Methoden erhält man das Chromoxyd als amorphes grünes Pulver, nach der vierten als hexagonale, sehr harte, fast schwarze Krystalle.

Das geglühte Chromoxyd ist in Säuren fast unlöslich. Es färbt Glasflüsse schön grün und wird in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet.

**Chromhydrat**,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ , wird aus Chromsalzlösungen durch Ammoniak als ein voluminöses, graublaues, amorphes Pulver gefällt. Es ist in Säuren und in Kali- und Natronlauge löslich, wird aber aus einer alkalischen Lösung durch

Kochen wieder abgeschieden. Beim Glühen geht es in das Oxyd über.

**Chromoxydulsulfat** ist nur in Lösung bekannt und durch Auflösen von Chrommetall in verdünnter Schwefelsäure zu erhalten. Mit Kaliumsulfat bildet es ein in blauen Prismen krystallisirendes Doppelsalz  $K_2SO_4 + CrSO_4 + 6H_2O$ .

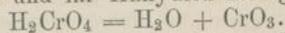
**Chromoxydsulfat**,  $Cr_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ , wird durch Auflösen von Chromoxydhydrat in concentrirter Schwefelsäure erhalten und bildet blaue Krystalle, die in Wasser mit violetter Farbe löslich sind. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung grün und liefert dann keine Krystalle mehr, sondern eine grüne, amorphe Masse. Bei längerem Stehen jedoch wird die Lösung wieder violett und durch Alkohol kann dann das Salz wieder krystallinisch ausgeschieden werden.

**Kaliumchromoxydsulfat, Chromalaun**,  $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$ , erhält man durch Zusatz von Alkohol zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von chromsaurem Kalium. Der Chromalaun bildet tief violette Octaëder, die in Wasser mit violettblauer Farbe löslich sind. Beim Erhitzen auf  $80^\circ$  wird seine wässrige Lösung grün und liefert alsdann beim Abdampfen keine Krystalle, sondern trocknet zu einer amorphen grünen Masse ein. Bei längerem Stehen wird eine solche grüne Lösung wieder violettblau und liefert wie zuvor beim Verdunsten die octaëdrischen Krystalle des Chromalauns.

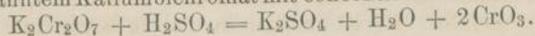
Wie wir aus diesen beiden Beispielen schon ersehen, tritt das Chrom in seinen Oxydverbindungen in zwei Modificationen auf, in einer violetten und einer grünen.

Die Salze der violetten Modification krystallisiren, die der grünen sind amorph. Die violette Modification geht beim Erhitzen in die grüne über, die grüne dagegen in der Kälte langsam in die violette, wenn die eine oder andere sich in Lösung befindet.

**Chromsäure**,  $H_2CrO_4$ , ist nicht bekannt, weil sie sich sofort in Wasser und ihr Anhydrid zerlegt:



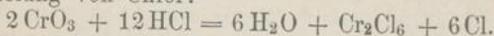
**Chromsäureanhydrid**,  $CrO_3$ , bildet sich durch Zersetzen von sogenanntem Kaliumbichromat mit concentrirter Schwefelsäure:



Kaliumbichromat.

Das Chromsäureanhydrid bildet rothe, rhombische Prismen, die an feuchter Luft zerfliesslich sind, in Wasser sich leicht lösen, beim Erhitzen fast schwarz werden, dann (bei 193°) schmelzen und über 250° in Sauerstoff und Chromoxyd sich zersetzen. In concentrirter Schwefelsäure sind sie schwer löslich.

Das Chromsäureanhydrid ist ein ausserordentlich energisch oxydirend wirkendes Mittel. Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid etc. reduciren es zu Chromoxyd, sehr viele organische Körper werden durch dasselbe zerstört, so dass man es nicht durch Papier filtriren kann. Darauf gegossener Alkohol entzündet sich. Selbst durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es in Chromsulfat und Sauerstoff zersetzt, durch Salzsäure in Chromchlorid unter Entwicklung von Chlor:

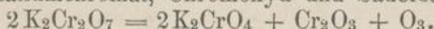


**Kaliumchromat, gelbes chromsaures Kalium**,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , wird durch Zusatz von Kaliumhydrat zur Kaliumbichromatlösung erhalten und stellt gelbe rhombische Krystalle dar, die bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Theilen Wasser löslich sind. Es ist isomorph mit dem Kaliumsulfat. Vermischt man daher Lösungen von Kaliumchromat und Kaliumsulfat mit einander, so erhält man Krystalle, welche ein Gemisch beider Salze in wechselnden Verhältnissen sind.

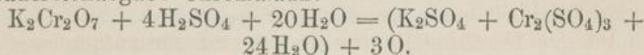
**Kaliumpyrochromat**, gewöhnlich **Kaliumbichromat** oder **rothes chromsaures Kalium** genannt,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Dieses Salz leitet sich von einer in freiem Zustande nicht existirenden Säure  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ab, welche analog der Pyroschwefelsäure, der in der rauchenden oder Nordhäuser Schwefelsäure enthaltenen Säure (s. S. 103) ist. Es wird direct aus dem Chromeisenstein dargestellt und dient seinerseits als Ausgangspunkt für alle Chromverbindungen. Man glüht feingepulverten Chromeisenstein,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , mit Natriumcarbonat unter Salpeterzusatz in Flammöfen, wobei Eisenoxyd und Kaliumchromat entstehen, laugt mit Wasser aus und verwandelt das leicht lösliche und daher schwierig zu reinigende Kaliumchromat durch Versetzen der Lösung mit Essigsäure oder Schwefelsäure in das Bichromat.

Es krystallisirt in grossen, rothen, asymmetrischen Säulen, ist bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Theilen Wasser lös-

lich, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich in der Rothgluth in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff:



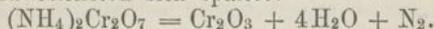
Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt liefert es unter Sauerstoffabgabe Chromalaun:



Diese Reduction findet schon in der Kälte statt, wenn zu seiner mit Schwefelsäure versetzten Lösung Alkohol oder Schwefligsäureanhydrid hinzugefügt wird.

Von anderen chromsauren Salzen erwähnen wir:

**Ammoniumbichromat**,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , durch Zusatz von Ammoniak zu einer Chromsäurelösung darstellbar, welches beim Erhitzen unter starkem Aufblähen in Chromoxyd, Wasser und Stickstoff sich spaltet:



**Magnesiumchromat**,  $\text{MgCrO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , ist ein leicht lösliches und dem Magnesiumsulfat isomorphes Salz.

**Bariumchromat**,  $\text{BaCrO}_4$ , ein durch Bariumsalzlösungen in Kaliumchromatlösung hervorgebrachter hellgelber Niederschlag, charakteristisch für Bariumverbindungen.

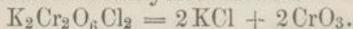
**Silberchromat**,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , ein rother Niederschlag, den Kaliumchromat in Silbersalzlösungen hervorbringt.

**Bleichromat**,  $\text{PbCrO}_4$ , kommt in der Natur als Rothbleierz vor. Es wird als gelber Niederschlag erhalten, wenn Bleisalzlösungen mit Kaliumchromatlösung vermischt werden. In Wasser ist es unlöslich, in Salpetersäure und Kalilauge löslich. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung und erstarrt zu einer braunen Masse. In Hellrothgluth zersetzt es sich allmähig unter Sauerstoffentwicklung. Wegen seiner stark oxydirenden Kraft in der Glühhitze wird es zur Verbrennung der organischen Körper in der Analyse benutzt. In der Technik findet es als gelbe Farbe (Chromgelb) Verwendung.

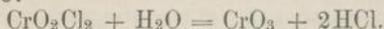
Es giebt auch ein basisches Salz, welches wegen seiner schön rothen Farbe (Chromroth, Chromzinnober) angewendet wird. Es wird erhalten, wenn man Bleichromat in kleinen Portionen in schmelzenden Salpeter einträgt, die Schmelze von dem abgeschiedenen Salz abgiesst und

dieses mit Wasser wäscht. Es hat die Zusammensetzung  $\text{PbCrO}_4 + \text{PbO}$ .

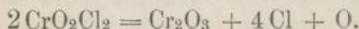
Leitet man Salzsäuregas in eine kochende Lösung von Kaliumbichromat, bis Chlor sich zu entwickeln beginnt, so erhält man eine braune Lösung, welche beim Erkalten orange-gelbe Krystalle ausscheidet, von der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ , also Kaliumbichromat, in welchem ein Atom Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt ist, das Chlor-chromsaure Kalium. Durch Wasser wird es in Chlor-kalium und Chromsäureanhydrid zersetzt:



Wird Kaliumchromat mit Kochsalz zusammengeschmolzen und das erkaltete und erstarrte Gemisch mit schwach rauchender Schwefelsäure versetzt, so destillirt eine tiefrothe Flüssigkeit über, die Chlorchromsäure,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , welche also 2 Cl für ein O des Chromsäureanhydrids besitzt. Sie destillirt bei  $117^\circ$ , wirkt sehr stark oxydirend, raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser schnell in Chromsäureanhydrid und Salzsäure:



In Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet zersetzt sie sich in krystallisirtes Chromoxyd, Chlor und Sauerstoff:

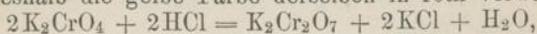


#### Charakteristik des Chroms und seiner Verbindungen.

Das Chrom gleicht als Metall ausserordentlich dem Eisen und Aluminium, namentlich dem letzteren. Schwer in den metallischen Zustand überführbar wird es von Salzsäure und Schwefelsäure leicht gelöst, von Salpetersäure nicht angegriffen. In seinen Verbindungen tritt es vornehmlich als vierwerthiges (oder vielmehr sechswerthiges Doppelatom) und als sechswerthiges Element auf, in letzterem Falle eine der Schwefelsäure ähnliche Säure und den analogen Sulfaten isomorphe Salze erzeugend. Wegen seiner ausgesprochenen säurebildenden Eigenschaft sollte es daher

zu den Metalloiden gezählt werden, allein seine Aehnlichkeit mit dem Eisen und Aluminium weisen ihm einen Platz neben diesen an.

Die chromsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind mit Ausnahme des Bariumchromats in Wasser löslich, die der übrigen Metalle meist unlöslich. Die löslichen Chromate werden durch Säuren in Bichromate übergeführt, und deshalb die gelbe Farbe derselben in roth verwandelt:



ebenso werden die rothen Bichromate durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge oder wässrigem Ammoniak in gelbe Chromate verwandelt:



Bei der grossen Verschiedenheit der Chromoxyd- und Chromsäureverbindungen (Chromoxydulverbindungen kommen hier wegen ihrer Unbeständigkeit gar nicht in Betracht) müssen beide Reihen in ihren charakteristischen Reactionen gesondert betrachtet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass wässrige Lösungen von Chromoxydsalzen durch Chlor in Chromsäuresalze übergeführt werden können, und dass umgekehrt durch alle Reductionsmittel die Chromsäureverbindungen, namentlich wenn die Lösung mit Salzsäure und Schwefelsäure angesäuert worden ist, in Chromoxydsalze verwandelt werden können.

1) Kali- und Natronlauge fällen aus Chromoxydsalzlösungen grünes Chromhydrat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist, beim Kochen der Lösung aber wieder abgeschieden wird. Chromsäuresalzlösungen werden dadurch, wenn sie gelb waren, nicht verändert, wenn sie roth (Bichromate), so werden sie gelb gefärbt (Bildung von Kalium- oder Natriumchromat).

2) Ammoniak fällt aus Chromoxydsalzlösungen grünes Hydrat, welches nach längerem Stehen mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak mit violetter Farbe sich löst. Auf Chromsäuresalzlösungen wirkt Ammoniak wie Kalilauge.

3) Schwefelwasserstoff wirkt auf die Oxydverbindungen nicht ein, die Chromate werden zu Oxydverbindungen reducirt.

4) Ammoniumsulfid wirkt wie Ammoniak auf die Oxydverbindungen, fällt also grünes Chromhydrat, wie

Schwefelwasserstoff auf die Chromate, reducirt sie demnach zu Chromoxydverbindungen und fällt darauf Chromhydrat.

5) Chromoxydverbindungen geben mit Salpeter geschmolzen eine gelbe Schmelze von Kaliumchromat, das sicherste Erkennungsmittel derselben.

Die Chromate zeigen ferner folgende charakteristische Reactionen:

Bariumsalzlösungen erzeugen eine gelbe Fällung von Bariumchromat.

Bleisalzlösungen erzeugen eine gelbe Fällung von Bleichromat.

Silbersalzlösungen und Quecksilberoxydulsalzlösungen erzeugen rothe Fällungen.

Versetzt man die Lösung eines durch Schwefelsäure angesäuerten Salzes der Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd, so färbt sich die rothe Lösung dunkelblau. Durch Schütteln mit Aether wird der wässerigen Lösung der blaue Körper entzogen, der nun den Aether schön blau färbt. Die blaue Färbung verschwindet allmähig unter Sauerstoffentwicklung.

Reducirende Mittel verwandeln die gelbe Farbe der neutralen, namentlich aber die rothe der mit einer Säure versetzten Chromate in eine grüne (Chromoxydsalzlösung).

## Mangan Mn.

Atomgew. 55.

Das Mangan kommt auf der Erde sehr verbreitet, aber nie in sehr grosser Menge vor. Metallisch findet es sich nicht, ausser im Meteoreisen. Dagegen vorzüglich in Verbindung mit Sauerstoff, als Braunstein oder Pyrolusit,  $MnO_2$ , als Braunit,  $Mn_2O_3$ , als Manganit,  $Mn_2O_3 + H_2O$ , als Hausmannit,  $Mn_3O_4$ , als Psilomelan,  $MnO \cdot 2MnO_2$ , ferner aber seltener als Mangancarbonat (Manganspath,  $MnCO_3$ ) und Mangansulfid (Manganblende,  $MnS$ ).

Das Manganmetall wird durch Kohle aus seinen Sauerstoffverbindungen nur in stärkster Weissgluth reducirt. Es ist ein grauweisses, sehr hartes und sprödes Metall, vom specifischen Gewicht 7,2, wie reines Eisen schwer schmelz-

bar, oxydirt sich an feuchter Luft sehr schnell, zersetzt sogar etwas erwärmtes Wasser und löst sich leicht in allen Säuren auf.

Das Mangan tritt wie das Eisen und das Chrom in drei Verbindungsstufen auf:

- 1) als zweiwerthiges Element mit einfachem Atom, Manganoxydulverbindungen,
- 2) als vierwerthiges Element mit sechswerthigem Doppelatom, Manganoxydverbindungen,
- 3) als sechswerthiges Element mit einfachem Atom, Mangansäureverbindungen.

Ausserdem sind Verbindungen bekannt, in denen das Mangan als vierwerthiges Element mit einfachem Atom auftritt,  $MnO_2$ , und endlich sogar solche, in denen ein Manganatom als siebenwerthiges Element auftritt (Uebermangansäureverbindungen).

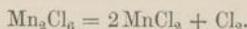
Es sind also folgende Verbindungsstufen des Mangans bekannt:

- 1)  $MnO$  Manganoxydul,
  - 2)  $Mn_2O_3$  Manganoxyd.
- Dazwischen  $Mn_3O_4 = MnO \cdot Mn_2O_3$  Manganoxydoxydul
- 3)  $MnO_2$  Mangansuperoxyd,
  - 4)  $K_2MnO_4$  Mangansaures Kalium,
  - 4)  $KMnO_4$  Uebermangansaures Kalium.

**Manganchlorür**,  $MnCl_2$ , erhält man wasserfrei durch Erhitzen irgend einer Sauerstoff-Manganverbindung in einem Strome von Salzsäuregas als hellrothe, krystallinische, leicht schmelzbare, an der Luft zerfliessliche Masse. Durch Auflösen eines Manganoxydes in wässriger Salzsäure und Abdampfen der Lösung erhält man das Salz  $MnCl_2 + 4H_2O$  in schwach roth gefärbten Tafeln, die beim Erhitzen unter Salzsäureentwicklung sich zersetzen. Vermischt man die Lösung desselben mit Salmiaklösung, so krystallisirt beim Abdampfen ein Doppelsalz  $MnCl_2 + 2NH_4Cl + H_2O$ , welches beim Erhitzen zuerst das Krystallwasser, darauf das Ammoniumchlorid abgibt und wasserfreies Manganchlorür hinterlässt, also zur Darstellung desselben dienen kann (vergl. Magnesiumchlorid S. 244).

Manganchlorid,  $Mn_2Cl_6$ , lässt sich nicht darstellen. Löst

man Manganoxhydroxyd in Salzsäure auf, so erhält man eine tiefbraune Lösung, die fortdauernd Chlor entwickelt, bis sie nur Manganchlorür enthält:



Es ist auch ein dem gelben Blutlaugensalz (Ferrocyanium) entsprechendes Mangansalz bekannt, das

**Manganocyanium**,  $\text{K}_4\text{MnCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ , welches durch Vermischen concentrirter Lösungen von Cyanium und essigsäurem Mangan erhalten wird und tiefblaue, quadratische, an der Luft verwitternde Tafeln darstellt. Es ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber in der Lösung bald zu einem Doppelsalz  $\text{MnCy}_2 + \text{KCy}$ . Auch durch Erhitzen auf  $200^\circ$  zersetzt es sich.

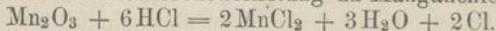
Ebenso ist ein dem rothen Blutlaugensalz entsprechendes Mangansalz bekannt, das

**Manganicyanum**,  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{Cy}_{12}$ , welches sich beim Stehen der Lösung des Manganocyaniums an der Luft bildet und tiefrothe, rhombische, in Wasser leicht lösliche Prismen darstellt. Beim Kochen in wässriger Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung von Manganoxhydroxyd.

**Manganoxhydroxyd**,  $\text{MnO}$ , wird durch Erhitzen irgend eines Manganoxsalzes im Wasserstoffstrom dargestellt und bildet ein grünes Pulver, das, wenn es nicht sehr stark gegläht war, an der Luft schnell Sauerstoff absorbiert und sich in braunes Manganoxduloxyd,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , verwandelt. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich in jedem Falle zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

**Manganohydroxyd**, **Manganoxhydroxydulhydroxyd**,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , entsteht durch Fällen einer Manganoxdulsalzlösung mit Natriumhydroxyd als röthlich weisser, voluminöser Niederschlag, der an der Luft schnell zu Manganoxhydroxyd sich oxydirt und braun wird. Es löst sich leicht in Salmiaklösung auf.

**Manganoxhydroxyd**,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , kommt als Braunit in braunschwarzen Quadratoctaëdern vor. Es wird bei vorsichtigem Erhitzen seines Hydroxyds erhalten und ist dann ein braunschwarzes Pulver. In starker Glühhitze geht es unter Sauerstoffabgabe in Manganoxduloxyd,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , über. Es löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür auf:

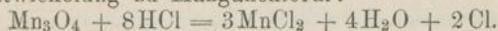


Es färbt Glasflüsse violett.

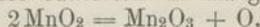
**Manganoxhydroxydulhydroxyd**, **Manganhydroxydulhydroxyd**,  $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$ , erhält man durch Fällen eines Mangansalzes mit Ammoniak, oder durch Stehenlassen des Oxhydroxyduls an der Luft als braunschwarzes Pulver, das in Säuren löslich ist (in Salzsäure unter langsamer Chlorentwicklung).

Ein anderes Manganihydrat  $H_2Mn_2O_4 (= Mn_2[OH]_6 - 2H_2O)$  kommt als Manganit in grauschwarzen quadratischen Säulen vor.

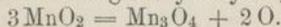
**Manganoxyduloxyd**,  $Mn_3O_4$ , kommt in braunen rhombischen Pyramiden als Hausmannit vor und wird aus jedem der anderen Manganoxyde beim starken Glühen derselben als braunes Pulver erhalten. Es löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür:



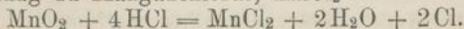
**Mangansuperoxyd**,  $MnO_2$ , *Manganum hyperoxydatum*, kommt in dunkelgrauen oder schwarzen metallglänzenden rhombischen Prismen und in faserigen und derben Massen unter dem Namen Braunstein oder Pyrolusit vor. Beim schwachen Glühen verwandelt es sich unter Abgabe des vierten Theils seines Sauerstoffs in Manganoxyd,  $Mn_2O_3$ :



beim stärkeren Glühen giebt es ein Dritttheil seines Sauerstoffs ab und geht in Manganoxydoxydul,  $Mn_3O_4$ , über:



Es wird daher vielfach zur Darstellung von Sauerstoff benutzt. Mit Salzsäure behandelt löst es sich unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür,  $MnCl_2$ :



Es ist daher das vorzüglichste Mittel zur Darstellung des Chlors, und zwar liefert es von allen Manganoxyden die relativ grösste Menge Chlor.

Auch Hydrate des Mangansuperoxyds sind bekannt. Leitet man nämlich in eine mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzte Lösung eines Mangansalzes Chlorgas, so entsteht eine braunschwarze, pulverige Fällung von Mangansuperoxyd mit wechselndem Wassergehalt, also ein Gemenge von verschiedenen Hydraten. Diese Hydrate besitzen jedoch weder basische noch saure Eigenschaften.

Von den Salzen des Mangans sind nur die der Oxydulreihe angehörnden beständig und daher genauer bekannt, die der Oxydreihe hingegen sehr unbeständig.

**Mangansulfat**, **Schwefelsaures Mangan**,  $MnSO_4$ , krystallisirt bei einer Temperatur unter  $6^\circ$  mit 7 Mol. Wasser (wie Magnesiumsulfat, Eisensulfat etc.) in hellrothen monosymmetrischen Prismen; bei gewöhnlicher Temperatur jedoch mit 5 Mol.  $H_2O$  (wie Kupfersulfat) in röthlichen, asymmetrischen Prismen. Bei höherer Temperatur krystallisirt es

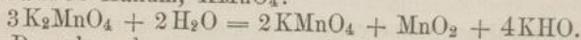
mit noch weniger Krystallwasser. Alle diese mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirenden Mangansulfate haben jedoch das Gemeinsame und der Magnesiumgruppe Eigenthümliche, dass sie bis auf ein Mol. ihr Krystallwasser leicht verlieren, das letzte schwieriger und erst bei bedeutend höherer Temperatur. Mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat liefert es Doppelsalze, z. B.  $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  in schönen, monosymmetrischen Prismen.

**Manganisulfat**,  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ , ist ein unbeständiges, grünes, an der Luft zerfliessliches Pulver, ebenso sind die Manganalae z. B.  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  sehr unbeständig.

**Mangancarbonat**,  $\text{MnCO}_3$ , kommt als Manganspath in rosenrothen Krystallen, jedoch selten, vor. In kleiner Menge ist es im Eisenspath enthalten. Durch Fällen einer Manganoxydulsalzlösung mit Natriumcarbonat erhält man ein wasserhaltiges Mangancarbonat als weissen Niederschlag, der sich in feuchtem Zustande an der Luft langsam oxydirt.

Glüht man irgend ein Manganoxyd mit Kaliumhydrat oder Salpeter, so erhält man eine tiefgrüne Schmelze, welche mit Wasser ausgezogen eine grüne Lösung giebt. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdunsten derselben unter der Luftpumpe tiefgrüne, metallglänzende, rhombische Krystalle ab, welche die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  besitzen, also Kaliummanganat sind, in Kalilauge mit grüner Farbe löslich sind und daraus unverändert krystallisiren.

Die wässrige Lösung jedoch ändert bald ihre Farbe und wird durch alle Farbennüancen hindurch violettroth, während ein schwarzbrauner Absatz von Mangansuperoxydhydrat sich bildet. Wegen der Veränderlichkeit der grünen Lösung des Kaliummanganats hat man dieselbe *Chamaeleon minerale* genannt. Die rothe Lösung enthält Uebermangansaures Kalium,  $\text{KMnO}_4$ :



Da schon das mangansaure Kalium,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , so unbeständig ist, so ist es natürlich, dass die freie Mangansäure oder deren Anhydrid gar nicht bekannt sind. Versetzt man nämlich die grüne Lösung des Kaliummanganats mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, so wird sie sofort roth.

Die freie Uebermangansäure ist jedoch auch nicht bekannt, wohl aber deren Anhydrid,  $Mn_2O_7$ , die aber höchst unbeständig ist.

**Uebermangansaures Kalium**,  $KMnO_4$ , *Kali hypermanganicum*, entsteht, wenn durch die grüne Lösung des mangansauren Kaliums so lange Kohlensäuregas geleitet wird, bis die Lösung rein violettroth geworden ist. Beim Verdunsten seiner Lösung krystallisirt es in grossen rhombischen Prismen, die im auffallenden Licht fast schwarz, im durchfallenden Licht tief purpurroth erscheinen. Es ist in 16 Theilen kalten Wassers löslich. Es wird hauptsächlich wegen seiner stark oxydirenden Kraft angewendet. Eisenoxydsalze werden durch dasselbe augenblicklich in Oxydsalze übergeführt, aus Jodkaliumlösungen das Jod in Freiheit gesetzt, die meisten organischen Stoffe bis zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Dabei verwandelt sich das Kaliumhypermanganat, wenn es freie Säure enthält, z. B. Schwefelsäure, in Manganoxydsalz, so dass die rothe Farbe der Lösung, die selbst im verdünntesten Zustande noch sichtbar ist, vollständig verschwindet. Es wird daher zur Bestimmung des Eisenoxyduls neben Eisenoxyd in seinen Salzlösungen benutzt. Wegen seiner oxydirenden Kraft dient es auch als Desinfectionsmittel.

**Mangansulfid**,  $MnS$ , kommt als Manganblende in der Natur vor. Man erhält es jedoch wasserhaltig, wenn eine Mangansalzlösung mit Ammoniumsulfid versetzt wird, als fleischfarbenen, voluminösen Niederschlag, der an der Luft sich leicht oxydirt.

#### Charakteristik des Mangans und seiner Verbindungen.

Das Mangan hat als Metall mit dem Eisen grosse Aehnlichkeit. In seinen verschiedenen Verbindungsreihen, die noch mannigfaltiger sind als die der übrigen Elemente dieser Gruppe, zeigt es bald seine Zugehörigkeit zur Magnesiumgruppe (das Verhalten seines Chlorürs  $MnCl_2$  und seines Sulfats  $MnSO_4 + 7H_2O$ , ebenso sein Vermögen Doppelsulfate zu liefern, lassen dieselbe deutlich hervortreten), bald zur Eisenaluminiumgruppe (wie die wenn auch ephemere Existenz seines Alauns beweist), bald zur Schwefelgruppe

(das grüne Kaliummanganat ist isomorph dem Kaliumsulfat und dem Kaliumchromat).

Aber das Mangan greift noch in eine andere Gruppe über, und zwar in die Chlorgruppe. Es ist nämlich das übermangansaure Kalium isomorph dem überchlorsauren Kalium, ebenso wie es in seiner Zusammensetzung diesem entspricht:

Ueberchlorsaures Kalium,  $\text{KClO}_4$ ,  
 Uebermangansaures Kalium,  $\text{KMnO}_4$ .

In seinen verschiedenen Verbindungsreihen wird das Mangan durch folgende Reagentien erkannt:

1) Kali- und Natronlauge und Ammoniak bringen in Manganoxydulverbindungen einen weissen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, der in Salmiaklösung löslich ist und an der Luft durch Sauerstoffabsorption bald in Manganoxydhydrat übergeht und braun wird. In Manganoxydverbindungen entsteht sofort dieser braune Niederschlag, der in Salmiaklösung unlöslich ist. Die grünen Mangan-säure- und die rothen Uebermangansäuresalzlösungen werden durch diese Reagentien nicht verändert.

2) Schwefelwasserstoff bringt keinen, Schwefelammonium einen fleischrothen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelmangan in Manganoxydulsalzlösungen hervor. Alle anderen Verbindungsstufen des Mangans werden durch beide in Oxydulverbindungen übergeführt.

3) Manganverbindungen mit Salpeter geschmolzen geben eine grüne Schmelze, die in Wasser mit grüner Farbe sich löst, an der Luft aber bald unter Abscheidung eines braunschwarzen Absatzes roth wird. Die beiden letzten Reactionen sind die vorzüglichsten Erkennungsmittel für Manganverbindungen.

### Kobalt Co.

Atomgew. 59.

Das Kobalt kommt in der Natur nicht gediegen vor. Hauptsächlich findet es sich mit Arsen verbunden als Speiskobalt, und mit Schwefel und Arsen als Glanzkobalt. Die Kobalterze enthalten fast stets auch Nickel, ebenso wie die Nickelerze stets Kobalt enthalten.

Der Name rührt von Kobold, Berggeist, her, weil man mit den Erzen des Kobalts im Mittelalter nichts anzufangen wusste, und der Bergmann von Berggeistern sich geneckt glaubte, sobald er diese Erze fand.

Das Kobaltmetall wird durch Reduction des Kobaltoxyduls mit Kohle oder im Wasserstoffstrom dargestellt. Es ist ein fast weisses, dehnbare Metall vom specifischen Gewicht 8.9, ist magnetisch, aber viel schwächer als das Eisen, verändert sich an der Luft nicht und wird von Salzsäure und Schwefelsäure sehr langsam, von Salpetersäure leicht gelöst. Als Metall findet es keine Anwendung.

Das Kobalt bildet zwei Verbindungsreihen, Oxydul- und Oxydverbindungen, doch treten die letzteren sehr zurück und sind hauptsächlich in einer ganz eigenthümlichen Klasse von Körpern, die neben Kobalt Ammoniak enthalten, vertreten.

**Kobaltchlorür**,  $\text{CoCl}_2$ , wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure in rothen, monosymmetrischen Krystallen  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  erhalten, die beim Erwärmen zuerst in ihrem Krystallwasser schmelzen, dann ihr Wasser allmählig verlieren und dadurch blau werden. Wenn man mit der rosarothten Lösung des Salzes auf Papier schreibt, so trocknet die Schrift ein und ist mit ihrer hellrosarothten Farbe kaum wahrnehmbar. Beim Erwärmen des Papiers auf  $120^\circ$  bis  $150^\circ$  treten jedoch die Schriftzüge mit blauer Farbe lebhaft hervor und verschwinden nach dem Erkalten durch Wasseranziehung allmählig wieder. Das Kobaltchlorür führt daher den Namen sympathetische Dinte.

**Kobaltcyanür**,  $\text{Co}(\text{CN})_2$ , ist ein hellbrauner, durch Cyankalium in Kobaltsalzlösungen hervorgebrachter Niederschlag. Es löst sich in überschüssigem Cyankalium auf und verwandelt sich unter Sauerstoffabsorption in eine dem Ferricyankalium (rothem Blutlaugensalz) analoge Verbindung, das

**Kobalticyankalium**,  $\text{K}_6\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$ , welches beim Verdunsten der Lösung in farblosen, leicht löslichen, rhombischen Prismen krystallisirt. Die concentrirte Lösung liefert, mit Schwefelsäure versetzt, die

**Kobalticyanwasserstoffsäure**,  $\text{H}_6\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$ , welche in zerfliesslichen Nadeln krystallisirt.

**Kobaltoxydul**,  $\text{CoO}$ , wird durch Glühen des Hydrats bei Luftabschluss erhalten und ist ein grünlich braunes Pulver.

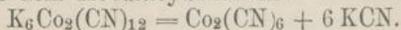
**Kobaltoxydulhydrat**,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , wird durch Kali- oder Natronlauge aus heissen Kobaltsalzlösungen als ein rosenrother, an der Luft sich schnell oxydirender und dadurch missfarbig werdender Niederschlag erhalten. In Ammoniak ist er mit brauner Farbe leicht löslich.

**Kobaltoxyd**,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , wird durch schwaches Glühen des Kobaltnitrats erhalten und ist ein schwarzes Pulver. Bei stärkerem Glühen geht es unter Sauerstoffabgabe in Kobaltoxyduloxyd, in der Weissgluth in Kobaltoxydul über.

**Kobaltoxydhydrat**,  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ , entsteht, wenn durch eine mit Natronlauge versetzte Lösung eines Kobaltsalzes Chlor geleitet wird, und ist ein schwarzbraunes amorphes Pulver.

**Kobaltsulfat**,  $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in dunkelrothen monosymmetrischen Prismen. Bei höherer Temperatur krystallisirt es mit  $6\text{H}_2\text{O}$ . Es verhält sich wie alle Sulfate der Magnesiumgruppe und liefert mit den Sulfaten der Alkalien Doppelsalze mit  $6\text{H}_2\text{O}$ .

Wird zu einer mit Essigsäure stark angesäuerten Kobaltsalzlösung salpetrigsäures Kalium gesetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit alles Kobalt als gelbes krystallinisches Doppelsalz von der Zusammensetzung  $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{KNO}_2$  mit wechselndem Wassergehalt ab. Es ist die charakteristischste Verbindung des Kobalts und entspricht seiner Zusammensetzung nach dem Kobalticyankalium:



**Kobaltsilicat.** Wird Kobaltoxyd oder sonst eine Kobaltverbindung mit farblosem Glase zusammengeschmolzen, so erhält man ein tiefblau gefärbtes Glas, welches zu feinem Pulver zermahlen unter dem Namen *Smalte* zum Bläuen von Papier und zur Glas- und Porzellanmalerei verwendet wird.

In den Smaltfabriken (Blaufarbwerken) wird der Speiskobalt oder Glanzkobalt unvollständig geröstet (das Röstproduct heisst Safflor oder Zaffer) und mit Quarz und Pottasche zusammengeschmolzen. Das Kobalt geht dabei vollständig in die Schlacke über als Kalium-Kobaltsilicat, welche dadurch tiefblau gefärbt und die erwähnte Smalte ist, während die mit dem Kobalt gemeinschaftlich in seinen Erzen vorkommenden Metalle, Kupfer, Wismuth, Arsen und namentlich Nickel, als geschmolzener Regulus am Boden des Gefässes sich sammeln und unter dem Namen *Kobaltspeise* ein werthvolles Material zur Darstellung des Nickelmetalls bilden (s. bei Nickel).

Durch Erhitzen von Kobaltoxyd mit Thonerde entsteht eben-

falls eine blaue Farbe, Kobaltultramarin genannt. Durch Erhitzen von Kobaltoxyd mit Zinkoxyd entsteht eine grüne Farbe, grüner Zinnober genannt.

**Kobaltsulfid**,  $\text{CoS}$ , entsteht als schwarzer Niederschlag, wenn zu einer Kobaltsalzlösung Schwefelammonium gesetzt wird. Es ist in verdünnter Salzsäure fast unlöslich.

Wird Kobaltchlorür in Ammoniak gelöst und offen an der Luft stehen gelassen, so wird die braune Lösung allmähig roth, und durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure scheidet sich alsdann ein rothes Pulver aus, welches aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt werden kann. Dieses rothe Pulver hat die Zusammensetzung  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  und heisst Purpureokobaltchlorid. Dagegen wird aus der rothen Lösung auf Zusatz von kalter concentrirter Salzsäure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung ein ziegelrothes Pulver gefällt, von der Zusammensetzung  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , Roseokobaltchlorid. Statt des Chlors können diese Salze auch den Schwefelsäure- und Salpetersäurerest enthalten,  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (5\text{NH}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  Roseokobaltsulfat und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  Roseokobaltnitrat. War in der ammoniakalischen Lösung des Kobaltchlorürs viel Salmiak zugegen, so erhält man das Salz  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ , Luteokobaltchlorid, in braungelben, rhombischen Krystallen.

Diese eigenthümlichen Verbindungen, welche jedenfalls Ammoniumsalze sind, in denen Wasserstoff theilweise durch Kobalt ersetzt ist, sind in ihrer Constitution noch zu wenig aufgeklärt, als dass hier eine andere als ihre rein empirische Zusammensetzung angeführt werden könnte. Ihre Formeln müssten eigentlich verdoppelt werden, z. B.  $\text{Co}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$  etc.

#### Charakteristik des Kobalts und seiner Verbindungen.

Das Kobalt nähert sich wieder mehr der Magnesiumgruppe. Zwar bildet es noch Verbindungen, in denen es als sechswerthiges Doppelatom erscheint, jedoch treten dieselben sehr gegen die andere Verbindungsreihe, in welcher das Kobalt zweiwerthig ist, zurück. In dieser letzteren Reihe ist das charakteristische Sulfat nebst den Doppelsulfaten von vollkommen gleicher Zusammensetzung und Krystallform, wie die ersten Glieder der Magnesiumgruppe.

Die Salze des Kobalts sind durchgängig gefärbt, und zwar meist in wasserfreiem Zustande blau, in wasserhaltigem roth.

In seinen Verbindungen erkennt man das Kobalt durch folgende Reagentien:

1) Kali- und Natronlauge und die Carbonate des Kaliums und Natriums fällen das Kobalt aus seinen Verbindungen vollständig als Hydrat oder Carbonat aus und lösen es, im Ueberschuss zugesetzt, nicht auf.

2) Ammoniak und Ammoniumcarbonat fällen das Ko-

balt ebenfalls als Hydrat oder Carbonat, lösen es aber, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf.

3) Schwefelwasserstoff erzeugt in einer mit einer Säure versetzten Lösung eines Kobaltsalzes keine Fällung, in neutraler Lösung wird das Kobalt unvollständig als schwarzes Kobaltsulfid ausgefällt.

4) Schwefelammonium fällt alles Kobalt aus seinen Lösungen als schwarzes Kobaltsulfid, welches in verdünnten Säuren fast unlöslich ist.

5) Salpetrigsäures Kalium fällt alles Kobalt aus seinen mit Essigsäure angesäuerten Lösungen als gelbe Doppelverbindung  $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{KNO}_2$  aus.

6) Mit Borax zusammengeschmolzen giebt das Kobalt ein schön blau gefärbtes Glas (Kobaltperle).

## Nickel Ni.

Atomgew. 59.

Das Nickel kommt gediegen nur im Meteoreisen, sonst mit Arsen (Kupfernickel, Arseniknickel), mit Schwefel (Haarkies) und mit Schwefel und Arsen (Nickelglanz) verbunden vor. Es ist in seinen Erzen stets von Kobalt begleitet.

Seinen Namen verdankt das Nickel dem Kupfernickel, welches eine kupferrothe Farbe besitzt und im Mittelalter häufig irrthümlich als Kupfererz verarbeitet und, weil es kein Kupfer gab, mit diesem Schimpfnamen belegt worden ist.

Das Nickel wird hauptsächlich als Metall verwendet, sowohl für sich als in Legirungen. Dargestellt wird es aus der Kobaltspeise (s. S. 324) und aus seinen Erzen auf sehr umständlichem Wege, um es namentlich arsen- und kobaltfrei zu erhalten. Im Handel kommt das Nickel gewöhnlich in Würfeln vor, die nie aus reinem Nickel bestehen, sondern Kupfer, Eisen und andere Metalle, die seine weitere Verarbeitung und Anwendung nicht beeinträchtigen, enthalten.

Das Nickel ist ein fast silberweisses Metall, stark glänzend, sehr hart, dabei aber sehr dehnbar und zähe, vom spec. Gewicht 8.8. Es schmilzt erst in der Weissgluth, ist magnetisch, aber viel schwächer als das Eisen, verändert sich selbst an feuchter Luft nicht, löst sich schwer in Salzsäure und Schwefelsäure, leicht in Salpetersäure.

Das Nickel bildet wie das Kobalt zwei Reihen von

Verbindungen, Oxydul- und Oxydverbindungen, letztere aber treten bei ihm noch mehr zurück als beim Kobalt.

**Nickelchlorür**,  $\text{NiCl}_2$ , erhält man als grünes Salz mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt, wenn Nickelhydrat in Salzsäure gelöst und die Lösung verdampft wird. Beim Erhitzen verliert es das Krystallwasser und wird goldgelb.

**Nickelcyanür**,  $\text{NiCy}_2$ , entsteht als ein grünlich weisser Niederschlag, wenn Cyankaliumlösung vorsichtig zur Lösung eines Nickelsalzes gesetzt wird. Es ist in einem Ueberschusse von Cyankalium leicht löslich, weil es eine leicht lösliche Doppelverbindung  $\text{NiCy}_2 + 2\text{KCy} + \text{H}_2\text{O}$  (aber keine den Blutlaugensalzen entsprechende Verbindung) bildet.

**Nickeloxydul**,  $\text{NiO}$ , wird durch Glühen des Nickelhydrats als grünes, in Säuren leicht lösliches Pulver erhalten.

**Nickelhydrat**,  $\text{Ni(OH)}_2$ , wird auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu einer Nickelsalzlösung als grüner, in Ammoniak mit blauer Farbe leicht löslicher Niederschlag erhalten.

**Nickeloxyd**,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , und sein Hydrat,  $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$ , werden wie die entsprechenden Kobaltverbindungen dargestellt.

**Nickelsulfat**,  $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in grünen, rhombischen Prismen und ist isomorph mit den Sulfaten des Magnesiums, Zinks etc. Auch die analogen Doppelsalze z. B.  $\text{NiSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  etc. sind bekannt. Das Ammoniumnickelsulfat,  $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , ist schwer in Wasser löslich und wird zur galvanischen Vernickelung benutzt.

**Nickelsulfid**,  $\text{NiS}$ , durch Schwefelammonium aus Nickelsalzlösungen gefällt, ist in allen seinen Eigenschaften dem Kobaltsulfid analog. Jedoch ist das Schwefelnickel in gelbem Schwefelammonium mit braunschwarzer Farbe etwas löslich.

Mit Kupfer und Zink bildet das Nickel eine sehr wichtige Legirung, das Neusilber oder Argentan, welches aus wechselnden Mengen der drei Metalle besteht und um so silberweisser, härter, zäher und politurfähiger ist, je grösser der Gehalt an Nickel in ihm ist.

Charakteristik des Nickels und seiner Verbindungen.

Das Nickel ist ein steter Begleiter des Kobalts und besitzt nach jeder Richtung hin die grösste Aehnlichkeit mit diesem Metalle.

Die Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften seiner Verbindungen sind fast überall dieselben, wie die der Kobaltverbindungen. Der Hauptunterschied zwischen beiden Elementen besteht darin, dass das Nickel keine dem Blutlaugensalz entsprechende Cyanverbindung zu erzeugen im Stande ist, dass ferner die so eigenthümliche unlösliche Doppelverbindung des Kobalts mit salpetrig-saurem Kalium bei ihm kein Analogon hat, und dass es endlich Glasflüsse und schmelzenden Borax nicht blau färbt, sondern in der Hitze dunkelroth, nach dem Erkalten blassgrün. Die eben erwähnten Unterschiede bedingen auch seine Erkennung neben dem Kobalt. Alle anderen beim Kobalt angeführten charakteristischen Reactionen gelten auch für Nickel, von denen hervorgehoben zu werden verdient, dass sein Sulfid durch Versetzen irgend eines seiner Salze mit Schwefelwasserstoff nicht entsteht, sobald die Lösung auch nur schwach sauer reagirt, dass dagegen das einmal erzeugte Nickel-sulfid in verdünnten Säuren so gut wie unlöslich ist.

Mit dem Nickel sind die Metalle der Eisengruppe abgeschlossen. Das ihnen Gemeinsame ist vor Allem die Eigenschaft, als sechswerthige Doppelatome (Oxydreihe) Verbindungen zu bilden, daneben auch als zwei- (Oxydulreihe) und als sechswerthige (Säurereihe) einfache Atome in Verbindungen aufzutreten. Aber während beim Eisen die Oxydul- und Oxydreihe gleichmässig beständig sind, tritt die Säurereihe als höchst unbeständig zurück, beim Aluminium ist überhaupt nur die Oxydreihe bekannt, beim Chrom treten die Oxyd- und die Säurereihe hervor, beim Mangan die Oxydul- und die Säurereihe und endlich beim Kobalt und Nickel, von denen die Säurereihe gar nicht bekannt ist, sind es nur die Oxydulverbindungen, welche beständig sind. Es besitzt demnach diese Gruppe ebenfalls nur wenige über alle Glieder sich erstreckende gemeinsame Eigenschaften. Zugleich gehören alle diese Metalle, soweit sie zweiwerthig sind, zur Magnesiumgruppe, was namentlich durch das eigenthümliche Verhalten ihrer Sulfate und den Isomorphismus ihrer in der Natur vorkommenden krystallisirten Carbonate zum Vorschein kommt, und gerade die letzten Glieder schliessen sich sehr eng an das Magnesium und Zink wieder an.

Wir gelangen jetzt zu einer kleinen Gruppe einander ziemlich unähnlicher und ausserdem in geringer Menge in der Natur vorkommender Elemente, Gallium, Indium, Thallium, Gold.

**Gallium Ga.**

Atomgewicht 69.8

Das Gallium kommt in äusserst geringer Menge in manchen Zinkblenden vor und ist ein bläulich weisses, schon bei 30° schmelzendes Metall vom spec. Gew. 5.9, welches beim Erhitzen an der Luft mit einer dünnen Oxydschicht sich bedeckt und leicht in Salzsäure und Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung sich löst.

Das Chlorid,  $\text{GaCl}_3$ , ist sehr zerfliesslich, das Sulfat liefert mit Ammoniumsulfat den leicht in Octaëdern krystallisirenden Galliumalaun,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

Charakteristisch für das Gallium ist sein Funkenspectrum, welches aus 2 violetten Linien besteht.

Das Gallium ist 1875 von Lecoq de Boisbaudran entdeckt worden.

**Indium In.**

Atomgewicht 113.7.

Das Indium kommt in geringer Menge in einigen Zinkblenden vor und wird aus dem aus solchen Blenden erzeugten Zink dargestellt. Es ist ein silberweisses, weiches und dehnbares Metall, das in Salzsäure und Schwefelsäure schwierig, in Salpetersäure leicht sich löst, bei 176° schmilzt und das spec. Gewicht 7.4 besitzt.

Von Verbindungen sind zu erwähnen:

Indiumchlorid,  $\text{InCl}_3$ , aus Indium und Chlor zu erhalten, weisse Krystallmasse;

Indiumoxyd,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , durch Glühen des Indiumhydrats zu erhalten, ein hellgelbes Pulver;

Indiumhydrat,  $\text{In}(\text{OH})_3$ , durch Fällen eines Indiumsalzes mit Kali- oder Natronlauge zu erhalten, bildet eine weisse, gallertartige Masse;

Indiumsulfat,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , ist ein weisses, in Wasser lösliches Pulver. Mit Ammoniumsulfat bildet es leicht löslichen Indiumammoniumalaun  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

Indiumnitrat,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ , bildet sehr zerfliessliche weisse Nadeln.

Charakteristisch für das Indium ist eine intensiv blaue Linie, welche das Spectrum verbrennender Indiumverbindungen zeigt.

Es ist 1863 von Reich und Richter entdeckt worden.

**Thallium Tl.**

Atomgew. 204.

Das Thallium ist ein zwar verbreitetes, aber stets in sehr geringer Menge vorkommendes Element. Es findet sich fast nur als

untergeordneter Bestandtheil in manchen Kupfer- und Schwefelkiesen.

Als Metall ist es zinnweiss und weich, schmilzt bei  $285^{\circ}$ , destillirt in der Weissgluth, hat das spec. Gewicht 11.8, oxydirt sich an der Luft, aber nicht unter Wasser und wird unter Wasser aufbewahrt.

Das Thallium tritt in seinen Verbindungen nicht nur dreiwertig auf, sondern auch einwerthig. Ja diese letzteren Verbindungen (Oxydulverbindungen) sind weit beständiger als die Oxydverbindungen und gleichen in ihrem chemischen Verhalten den entsprechenden Alkaliderivaten. Alle seine Verbindungen färben die Flamme intensiv grün.

Thalliumchlorür,  $TlCl$ , ist ein weisser, käsiger Niederschlag, und Thalliumchlorid,  $TlCl_3$ , durch Einwirkung von Chlor auf das Chlorür erhalten, bildet farblose, leicht lösliche und zerfliessliche Nadeln und verwandelt sich beim Erhitzen wieder in Chlorür.

Thalliumoxydul,  $Tl_2O$ , ist ein schwarzes Pulver, welches aus dem Hydrat,  $TlOH$ , bereitet wird. Letzteres ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in langen gelben Nadeln mit  $1H_2O$ .

Thalliumoxyd,  $Tl_2O_3$ , durch Verbrennen von Thallium bereitet, ist ein schwarzes Pulver. Sein Hydrat ist braun.

Thalliumcarbonat,  $Tl_2CO_3$ , ist in Wasser ziemlich löslich, Thalliumsulfat,  $Tl_2SO_4$ , ist dem Kaliumsulfat isomorph und bildet mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe die bekannten Doppelsalze:  $Tl_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$ , in denen das Thalliumsulfat als Alkalisulfat fungirt. In gleicher Weise bildet es mit den Oxyden der Eisengruppe Alaune, z. B.  $Al_2(SO_4)_3 + Tl_2SO_4 + 24H_2O$ .

Diese Eigenschaften würden das Thallium zu einem Alkali machen, aber durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wird Thalliumsulfür als schwarzes Pulver gefällt, während die alkalischen Sulfide leicht löslich sind. Ausserdem besitzt das Metall selbst viel Aehnlichkeit mit dem Blei in seinen Eigenschaften. Es ist von Crookes 1861 entdeckt worden.

### Gold Au.

Atomgewicht 197.

Das Gold kommt fast nur gediegen und meist Silber enthaltend in der Natur vor. Ausserdem findet es sich selten mit Tellur verbunden als Schriftez.

Das Gold des Handels ist nie rein, sondern stets mit Silber oder Kupfer legirt. Von diesen kann man es durch Behandeln mit Salpetersäure, von welcher es nicht angegriffen wird, während die in ihm enthaltenen fremden Metalle zu Nitraten gelöst werden, befreien.

Es ist gelb, sehr weich und geschmeidig, sehr dehnbar, hat das spec. Gew. 19.3 und schmilzt in der Weissgluth (bei ca. 1100°) zu einer hellgrünen Flüssigkeit. Ebenso sind sehr dünne Blättchen mit grünem Lichte durchscheinend. Es wird an der Luft oder im Sauerstoff selbst bei Gegenwart von Feuchtigkeit weder in der Kälte noch in der Hitze verändert, wird von Salzsäure oder Schwefelsäure oder Salpetersäure bei keiner Temperatur angegriffen, dagegen von Königswasser leicht gelöst.

Aus seinen Salzlösungen wird es durch alle reducirenden Mittel (Eisenvitriol, Zinnchlorür, Oxalsäure etc.), so wie durch fast alle Metalle als braunes Pulver metallisch niedergeschlagen. Alle seine Verbindungen werden bei hoher Temperatur zersetzt, wobei stets das Gold zu Metall reducirt wird.

Es giebt zwei Verbindungsreihen des Goldes, in denen das Gold wie das Thallium ein- und dreierwerthig auftritt.

**Goldchlorür**,  $\text{AuCl}$ , entsteht durch Erhitzen von Goldchlorid auf 185° und ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches bei höherer Temperatur in Gold und Chlor sich zersetzt.

**Goldchlorid**,  $\text{AuCl}_3$ , wird durch Zersetzen des Goldchlorürchlorids mit wenig Wasser und Verdampfen des Wassers als dunkelbraune zerfliessliche Masse dargestellt. Aus seiner vollkommen neutralen Lösung krystallisirt es mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in dunkel orangerothern, leicht zerfliesslichen Krystallen. Im Chlorstrom lässt sich das Goldchlorid bei ca. 300° sublimiren, für sich erhitzt zersetzt es sich jedoch schon bei 185° in Goldchlorür und freies Chlor, bei stärkerer Hitze in metallisches Gold und Chlor.

**Goldchlorürchlorid**,  $\text{AuCl} \cdot \text{AuCl}_3 = \text{Au}_2\text{Cl}_4$  wird durch Ueberleiten von Chlor über metallisches Gold gewonnen und ist eine dunkelrothe, sehr zerfliessliche Masse. Bei 250° zersetzt es sich in Chlor und Gold.

Beim Auflösen von Gold in Königswasser und Abdampfen der Lösung erhält man eine Verbindung von Goldchlorid mit Salzsäure,  $\text{HCl}$ ,  $\text{AuCl}_3$  oder  $\text{HAuCl}_4$ , die Goldchlorosäure, welche mit  $3\text{H}_2\text{O}$  krystallisirend, eine pomeranzengelbe, zerfliessliche, von der Salzsäure nicht ohne

Zersetzung zu befreiende Masse darstellt. In dieser Verbindung ist der Wasserstoff leicht durch Metalle vertretbar, so dass eine Reihe von Goldchlorosalzen entsteht, von denen die Natriumverbindung  $\text{Na Au Cl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , oder  $\text{NaCl} \cdot \text{AuCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  Goldnatriumchlorid hervorzuheben ist.

**Goldoxydul**,  $\text{Au}_2\text{O}$ , wird als blauviolettes Pulver auf Zusatz von Kalilauge zu Goldchlorür erhalten. Bei  $150^\circ$  wird es zu Gold und Sauerstoff zersetzt.

**Goldoxyd**,  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , entsteht, wenn Goldchlorid mit Magnesiumoxyd (gebrannter Magnesia) digerirt und der entstandene magnesiumhaltige Niederschlag (siehe unten) mit starker Salpetersäure behandelt wird. Es ist ein braunes Pulver, das schon bei  $100^\circ$  in seine Bestandtheile (Gold und Sauerstoff) sich zu zersetzen beginnt.

**Goldhydrat**, oder besser **Goldsäure**,  $\text{Au}(\text{OH})_3$  wird wie das Goldoxyd erhalten, nur ist es nöthig, den durch Magnesia entstandenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure zu behandeln. Es ist ein rothgelbes Pulver, das schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich am Licht, sich in Gold, Sauerstoff und Wasser zersetzt.

Das Goldhydrat besitzt keine basischen Eigenschaften, sondern fungirt als schwache Säure, deren Salze sich von der anhydrischen Säure  $\text{H AuO}_2 = \text{AuO}(\text{OH})$  ableiten. So ist der oben erwähnte magnesiumhaltige Niederschlag nichts anderes als goldsaures Magnesium, Magnesiumaurat  $\text{Mg}(\text{AuO}_2)_2$ . Ebenso löst sich Goldchlorid leicht in überschüssiger Kalilauge auf, und aus der Lösung erhält man goldsaures Kalium  $\text{KAuO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  in hellgelben Nadeln krystallisirt.

Goldsalze, in denen das Gold als Metall fungirt, Säurewasserstoff ersetzt, sind unbekannt. Nur wenige Doppelsalze dieser Art sind dargestellt worden.

**Goldsulfid**,  $\text{Au}_2\text{S}_3$ , wird durch Schwefelwasserstoff in Goldsalzlösungen als braunschwarzer Niederschlag erhalten, der sich in alkalischen Sulfiden löst und Sulfosalze bildet, also gleichfalls die saure Natur der Goldoxydverbindungen kundgiebt.

Wird Goldoxyd mit Ammoniak übergossen, so entsteht ein braunes Pulver, welches in trockenem Zustande durch

Stoss oder Schlag oder durch Erwärmen mit Heftigkeit explodirt und Knallgold genannt wird.

Zur Herstellung von goldenen Münzen und Geräthschaften wird, wie bereits angedeutet worden ist, nicht reines Gold, sondern Legirungen von Gold mit Silber oder Kupfer verwendet. In den Münzen sind neun Theile Gold und ein Theil Kupfer (900 Au, 100 Cu auf 1000 Theile) enthalten, zu Geräthen oder Schmucksachen nimmt man goldärmere Legirungen und bezeichnet mit „karäthig“ den Goldgehalt in 24 Theilen (24 Karath = 1 Mark), so heisst 14karäthig eine Legirung von 14 Theilen Gold mit 10 Theilen Silber oder Kupfer, 18karäthig eine Legirung von 18 Th. Gold und 6 Th. Silber oder Kupfer etc.

#### Charakteristik des Goldes und seiner Verbindungen.

Das Gold gehört zu denjenigen Metallen, welche nur geringe Verwandtschaft zu Sauerstoff besitzen, welche deshalb an der Luft ihren Metallglanz bewahren und daher edle Metalle genannt werden. Wegen seiner geringen Verwandtschaft zu Sauerstoff sind seine Sauerstoffverbindungen sehr leicht zersetzbar, eine Temperatur von 150° genügt, um sie in ihre Bestandtheile zerfallen zu lassen. Gleichwohl tritt das Gold in seiner Oxydreihe als Säure bildendes Element auf und lässt seinen eigenen Wasserstoff leicht durch andere Metalle vertreten.

In seinen Verbindungen (wir betrachten hier nur die Oxydreihe) wird das Gold durch folgende Reactionen erkannt:

- 1) Kali- und Natronlauge bewirken keine Fällung, weil sich goldsaures Salz bildet.
- 2) Ammoniak erzeugt einen gelben Niederschlag von Knallgold.
- 3) Zinnchlorürlösung erzeugt selbst in den verdünntesten Goldlösungen eine dunkelpurpurrothe Fällung (Cassius' Purpur). Diese Fällung, welche höchst charakteristisch für Gold ist, besteht aus einem Gemenge von zinn-saurem Goldoxydul und zinn-saurem Zinnoxydul.
- 4) Schwefelwasserstoff erzeugt eine schwarze Fällung.

lung von Schwefelgold, die in Schwefelammonium mit Leichtigkeit sich löst.

5) Reducirende Stoffe, wie Oxalsäure, Schwefligsäureanhydrid, Eisenvitriol, erzeugen eine braune Fällung von metallischem Gold.

An das Gold mögen sich einige dreierwerthige, in der Natur ausserordentlich selten vorkommende und daher noch ziemlich wenig erforschte Elemente anschliessen:

1) **Cer, Ce**, Atomgew. 138.

**Lanthan, La**, Atomgew. 139.

**Didym, Di**, Atomgew. 146.5.

Alle drei sind gemeinschaftlich in einem, nur in Schweden und auch dort sehr selten vorkommenden Mineral, dem Cerit enthalten und sind einander in ihren Verbindungen ausserordentlich ähnlich. Charakteristisch für sie ist die Unlöslichkeit ihrer oxalsauren Salze in freier Oxalsäure (s. organ. Chem.), ferner ihre Fähigkeit, mit Kaliumsulfat unlösliche Doppelsulfate zu erzeugen, so dass sie aus ihren Lösungen durch einen grossen Ueberschuss von Kaliumsulfat vollständig gefällt werden.

2) **Yttrium, Y**, Atomgew. 89.5.

**Erbium, Er**, Atomgew. 166.

Diese beiden kommen neben den drei vorhergehenden Elementen in einem Mineral, Gadolinit, vor, gleichen in ihren Verbindungen den vorhergehenden vollkommen, namentlich auch darin, dass ihre Oxalate unlöslich sind, unterscheiden sich jedoch von ihnen dadurch, dass sie durch Kaliumsulfat nicht gefällt werden. Sie besitzen ausserdem die Eigenthümlichkeit, dass ihre Salzlösungen Lichtstrahlen bestimmter Brechbarkeit absorbiren, so dass das Spectrum des durch ihre Lösungen hindurch gegangenen Lichtes dunkle Linien zeigt.

### Platin, Pt.

Atomgewicht 198.

Das Platin kommt in der Natur fast nur gediegen und zwar gemeinschaftlich mit fünf anderen Elementen vor. Alle sechs:

	Atomgew. sp. Gew.		Atomgew. sp. Gew.	
Platin	198	21.2	Palladium	106.0 11.8
Iridium	192.7	22.4	Rhodium	104.4 12.1
Osmium	199	22.4	Ruthenium	104.4 12.3

bezeichnet man mit dem gemeinschaftlichen Namen Platinmetalle.

Wie man auf den ersten Blick ersieht, besitzen die drei unter einander stehenden Metalle ein fast gleich grosses Atomgewicht und spec. Gewicht. Aber in ihrem chemischen Verhalten sind je zwei neben einander stehende Metalle innig verwandt.

Aus diesem Gemisch von Metallen, in welchem das Platin meist vorherrschend ist, wird dieses gewonnen, indem man das Erz in Königswasser löst, nach dem Eindampfen mit Salmiaklösung versetzt (wodurch das Platin in die fast unlösliche Doppelverbindung Ammoniumplatinchlorid übergeführt wird) und den entstandenen Niederschlag durch Glühen in metallisches Platin verwandelt. Das auf diese Weise erhaltene Platin ist etwas iridiumhaltig, wird aber zur Darstellung von Gefässen benutzt. Jetzt wird das Platin in kleinen Oefen aus gebranntem Kalk mittelst des Knallgasgebläses geschmolzen und dann verarbeitet.

Das Platin ist grauweiss, geschmeidig und erst im Knallgasgebläse schmelzbar. Es verbindet sich bei keiner Temperatur direct mit Sauerstoff, ist in keiner einfachen Säure löslich, sondern nur in einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure, in Königswasser. Es wird von schmelzendem Salpeter und schmelzendem Kaliumhydrat oxydirt.

In der Rothgluth ist Platin für Wasserstoff vollständig durchdringlich, jedoch nicht für Sauerstoff und andere schwere Gase. In der Weissgluth ist es sehr weich und lässt sich wie das Eisen schweissen.

Das Platin besitzt namentlich in fein vertheiltem Zustande die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren und in seinen Poren zu condensiren. Dieser condensirte Sauerstoff vereinigt sich leichter mit oxydablen Stoffen als im Gaszustande und ertheilt daher dem Platin die Fähigkeit, manche Oxydationen, welche durch den gewöhnlichen Sauerstoff erst in hoher Temperatur bewirkt werden, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu veranlassen. Wird z. B. Platinchlorid mit Natriumcarbonat und Zucker, alle drei natürlich in Lösung, versetzt, so wird metallisches Platin als höchst feines schwarzes Pulver, Platinmohr, niedergeschlagen. Dieses absorbirt mehr als das 200fache seines Volums Sauer-

stoff und lässt Alkoholdämpfe sofort sich entzünden. Wird die oben erwähnte Verbindung von Platinchlorid mit Chlorammonium durch Rothglühhitze zersetzt, so erhält man unter Entweichen von Chlor und Salmiak metallisches Platin in Form eines sehr porösen Schwammes, Platinschwamm, welcher die Entzündung von Wasserstoff bewirkt und zu den sog. Döbereiner'schen Zündmaschinen benutzt wird. Derselbe bewirkt auch die Entstehung von Schwefelsäureanhydrid, wenn Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff bei 300° mit ihm in Berührung kommen.

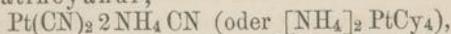
Das Platin tritt in seinen Verbindungen zwei- und vierwerthig auf, z. B.  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$ , von denen die erstere Reihe die Oxydulreihe, die zweite die Oxydreihe darstellt.

**Platinchlorür**,  $\text{PtCl}_2$ , entsteht durch Erhitzen von Platinchlorid auf 230°. Es ist ein graugrünes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in heisser Salzsäure und giebt mit Kalium- und Ammoniumchlorid leicht lösliche Doppelsalze, welche die Zusammensetzung  $\text{PtCl}_2 + 2\text{KCl}$  (oder  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) und  $\text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (oder  $[\text{NH}_4]_2\text{PtCl}_4$ ) besitzen. Das Platinchlorür verbindet sich mit zwei und vier Mol.  $\text{NH}_3$  zu den sog. Platinbasen:  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

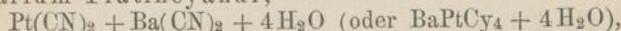
**Platinchlorid**,  $\text{PtCl}_4$ , ist nur sehr schwierig rein zu erhalten. Beim Auflösen von Platin in Königswasser und Verdunsten der Lösung erhält man (wie beim Gold) eine Verbindung von Platinchlorid mit Salzsäure,  $2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$  oder besser  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Platinchlorosäure, als zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallmasse, welche  $6\text{H}_2\text{O}$  enthält. Die Platinchlorosäure lässt mit ausnehmender Leichtigkeit ihren Wasserstoff durch Metalle ersetzen, man hat nur nöthig, das Chlorid des betreffenden Metalls zur Lösung der Säure hinzuzufügen und, falls kein Niederschlag entsteht, bis zur Krystallisation einzudampfen. Hervorzuhoben sind das Kaliumplatinchlorid  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und das Ammoniumplatinchlorid  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , beide schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Platineyanür**,  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ , ist ein grünelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, welches wegen seiner schön krystallisirenden und schön schillernden Doppelsalze, die es mit den Metalleyaniden bildet, hervorgehoben zu werden

verdient. So bildet das Kalium-Platincyranür  $\text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN} + 3\text{H}_2\text{O}$  (oder auch  $\text{K}_2\text{PtCy}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), lange Prismen, welche in durchfallendem Lichte gelb, in auffallendem blau erscheinen, deshalb einen blauen Schiller besitzen. Es verwittert an der Luft und wird dadurch roth. Das Ammonium-Platincyranür,



bildet farblose, prächtig blau schillernde Prismen. Das Barium-Platincyranür,



bildet citrongelbe, durchsichtige Prismen mit sehr schönem violetten und grünen Schiller.

Die Sauerstoffverbindungen des Platins sind schwer rein zu erhalten und zersetzen sich in höherer Temperatur zu metallischem Platin.

Das **Platinhydrat**,  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ , welches ein rothbraunes Pulver ist, ist ebenso wie das Goldhydrat eine schwache Säure, deren Salze sich von der Verbindung  $\text{H}_2\text{PtO}_3$  ableiten lassen. Sie sind in reinem Zustande wenig gekannt. Jedoch bildet das Platin auch Salze, in denen es den Säure-Wasserstoff ersetzt, z. B. Platinsulfat,  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ .

**Platinsulfid**,  $\text{PtS}_2$ , wird als schwarzer Niederschlag erhalten, wenn Schwefelwasserstoff durch eine Platinchloridlösung geleitet wird. Es ist in den Sulfiden der Alkalimetalle leicht löslich und bildet damit Sulfosalze.

Das Platinchlorür bildet, wie bereits oben erwähnt, analog dem Kobalt, mit Ammoniak eine grosse Reihe von Verbindungen, in denen zwei oder vier Mol.  $\text{NH}_3$  enthalten sind. Hervorzuheben sind: Platintetramidochlorür (Reiset's Base),  $\text{PtCl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , welches durch Verdunstenlassen einer Auflösung von Platinchlorür in Ammoniak erhalten werden kann. Dieses Salz bildet mit Platinchlorür eine Doppelverbindung (Magnus' grünes Salz),  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$ , die als grüner Niederschlag auf Zusatz von Ammoniak zu einer heissen Lösung von Platinchlorür in Salzsäure entsteht. Auch die freie Base,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ , ist bekannt.

Beim Erhitzen des Platintetramidochlorürs auf  $250^\circ$ , oder durch Abdampfen einer Lösung desselben mit Salzsäure erhält man das Platindiamidochlorür,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , das ein gelbes, in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver darstellt und gleiche Zusammensetzung mit Magnus' grünem Salz besitzt, von diesem jedoch schon in der Farbe verschieden ist.

Durch Einleiten von Chlor in das Platintetramidochlorür erhält man das Platintetramidochlorid,  $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4\text{Cl}_4$ , in gelben Octaëdern. Ebenso erhält man durch Chlor aus dem Platindiamidochlorür das Platindiamidochlorid,  $\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_4$ , in gelben, in Wasser unlöslichen, regulären Krystallen. Die Constitution dieser Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

### Palladium Pd.

Atomgewicht 106.6.

Das Palladium kommt stets neben Platin als Begleiter desselben in der Natur vor. Es wird aus dem Platinerz in umständlichem Prozesse rein dargestellt.

Es ist weisser als Platin, leichter schmelzbar und leichter schweisbar. Seine Verwandtschaft zu Sauerstoff ist grösser als die des Platins. So läuft es beim Erhitzen an der Luft in Folge oberflächlicher Oxydation bläulich an, wird jedoch in der Glühhitze wieder vollständig farblos. In fein vertheiltem Zustande löst es sich in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure und namentlich in Salpetersäure auf.

Das Palladium besitzt die Fähigkeit, Wasserstoff in grosser Quantität in seinen Poren zu absorbiren und zu verdichten. Dadurch vermehrt es sein Volumen und vermindert sein spec. Gew. Wenn man eine Stange Palladium als negativen Pol einer galvanischen Batterie benutzt, so vermag es mehr als das 900fache seines Volumens Wasserstoff aufzunehmen und entlässt denselben wieder beim Erhitzen (s. S. 59). Diese Eigenschaft des Palladiums bedingt auch die Eigenthümlichkeit desselben, in einer Weingeistflamme sich mit Russ zu bekleiden.

Es wird nämlich, da, wie wir (S. 165) bei der Erklärung der Verbrennungerscheinungen gesehen haben, die kohlenstoffhaltigen Verbindungen in der Flamme sich in ihre Bestandtheile zerlegen und der Weingeist ebenfalls eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff neben wenig Sauerstoff ist, ein Theil des Wasserstoffs sich mit dem Sauerstoff des Weingeistes verbinden, ein anderer Theil von dem kalten Palladium absorbirt, dadurch aber die Temperatur der Flamme so herabgedrückt, dass der Kohlenstoff nicht mehr mit Leichtigkeit verbrennt und sich als schwarze, feste Masse (Russ) auf das Palladium niederschlägt.

Mit Wasserstoff beladenes Palladium wirkt stark reducirend, verwandelt z. B. Quecksilberchlorid in Quecksilber-

chlorür und metallisches Quecksilber. Es wirkt viel stärker als freier Wasserstoff, ungefähr so wie Wasserstoff in *statu nascente*. Wir finden demnach nach entgegengesetzter Richtung beim Palladium dieselbe Erscheinung wieder wie beim Platin; dort wirkte der in den Poren des Metalls condensirte Sauerstoff stark oxydirend, hier der absorbirte Wasserstoff stark reducirend.

In seinen Verbindungen ist das Palladium wie das Platin zwei- und vierwerthig.

**Palladiumchlorür**,  $\text{PdCl}_2$ , bleibt beim Verdunsten einer Auflösung von Palladium in Königswasser als braune, an der Luft leicht zerfliessliche Masse zurück, welche mit anderen Metallchloriden leicht lösliche und in ihrer Zusammensetzung den Doppelsalzen des Platinchlorürs analoge Verbindungen bildet.

**Palladiumchlorid**,  $\text{PdCl}_4$ , ist nur in seiner Auflösung bekannt. Die fast schwarze Lösung des Palladiums in Königswasser enthält nämlich das Chlorid, zersetzt sich jedoch beim Verdunsten in das Chlorür und freies Chlor. Dagegen sind Doppelsalze des Palladiumchlorids, z. B.  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  etc. bekannt.

**Palladiumjodür**,  $\text{PdJ}_2$ , ist ein schwarzes, in Wasser vollständig unlösliches Pulver und wird daher auf Zusatz der Lösung einer Palladiumoxydulverbindung zu einem löslichen Jodide als schwarzer Niederschlag erhalten. Es eignet sich zur quantitativen Bestimmung des Jods, wenn dieses neben Chlor und Brom in Verbindungen enthalten ist.

**Palladiumoxydul**,  $\text{PdO}$ , und **Palladiumoxyd**,  $\text{PdO}_2$ , sind beide schwarze Pulver.

Von den eigentlichen Salzen des Palladiums sind nur die der Oxydulreihe angehörenden gut charakterisirt. Zu erwähnen sind das Palladiumsulfat,  $\text{PdSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , und das Palladiumnitrat,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , letzteres ein sehr zerfliessliches, durch Auflösen von Palladium in Salpetersäure zu erhaltendes Salz.

Mit Ammoniak verbindet sich das Palladium zu ähnlichen Basen, wie das Platin.

## Iridium Ir.

Atomgewicht 192.7.

Das Iridium kommt gemeinschaftlich mit Osmium neben dem Platin in kleinen weissen Metallkörnern vor. Die Platinmetalle werden nämlich gewöhnlich in Form kleiner schwerer Körner gefunden, die nach Entfernung des beigemengten Sandes durch Schlemmen als Platinerz bezeichnet werden. Beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser bleiben die Osmium-Iridiumkörner als unlöslich in Königswasser zurück, und aus ihnen wird das Iridium dargestellt.

Das Iridium ist stahlgrau, hart und spröde, noch schwieriger schmelzbar als Platin. Es ist in allen Säuren, selbst Königswasser, unlöslich und wird nur durch schmelzendes Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat oxydirt. In sehr fein vertheiltem Zustande (Iridiummohr) löst es sich, wenn auch schwierig, in Königswasser.

In seinen Verbindungen erscheint das Iridium wie das Platin zwei- und vierwerthig, ausserdem jedoch tritt es noch als sechswerthiges Doppelatom auf, wie die Metalle der Eisengruppe.

Beim Erhitzen des Iridiums im Chlorgase erhält man Iridiumhexachlorid,  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$ , eine hell olivengrüne, in Wasser und Säuren unlösliche Masse, welche mit den Chloriden der Alkalimetalle in Wasser leicht lösliche Doppelverbindungen liefert, z. B.  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Das Iridiumhexachlorid löst sich allmähig in Königswasser, und beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt eine schwarze, in Wasser leicht lösliche Masse, Iridiumchlorid,  $\text{IrCl}_4$ , welches mit den Chloriden der Alkalimetalle ebenfalls Doppelsalze bildet, die mit den entsprechenden Doppelsalzen des Platins isomorph sind. Das Kalium-Iridiumchlorid,  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  und Ammonium-Iridiumchlorid,  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ , sind in Wasser fast unlöslich.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Iridiumchlorid in freies Chlor und Iridiumchlorür,  $\text{IrCl}_2$ , welches eine braune, harzige Masse darstellt und bei weiterem Erhitzen in seine Bestandtheile zerfällt.

Von den Sauerstoff-Verbindungen des Iridiums seien erwähnt:

Iridiumoxydul,  $\text{IrO}$ ,

Iridiumsesquioxyd,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,

Iridiumoxyd,  $\text{IrO}_2$ , alle drei schwarze, sich leicht zersetzende Pulver.

Interessant ist das Kaliumiridiumcyanid  $\text{K}_6\text{Ir}_2\text{Cy}_{12}$  (in seiner Zusammensetzung dem rothen Blutlaugensalz entsprechend), aus welchem man auch die Iridiumcyanwasserstoffsäure darstellen kann.

Eine Legirung von Platin mit ca. 10 Proc. Iridium ist noch widerstandsfähiger als das reine Platin und ist als Material für die Darstellung des Normalmeters und des Normalkilogramms benutzt worden.

**Rhodium Rh.**

Atomgewicht 104.4.

Das Rhodium ist ein grauweisses Metall, strengflüssiger als Platin, hämmerbar und schweisssbar. Von Säuren, selbst von Königswasser, wird es nicht angegriffen. Wenn es dagegen mit Platin legirt ist, so löst es sich in Königswasser auf. Daher findet es sich in Lösung, wenn das Platinerz, in welchem es enthalten ist, in Königswasser gelöst wird, und wird aus derselben nach Abscheidung des Platins gewonnen.

Das Rhodium bildet wie das Iridium drei Reihen von Verbindungen.

Rhodiumhexachlorid,  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6$ , wird durch Erhitzen von Rhodium im Chlorstrom erhalten und bildet eine rothe, in Wasser und allen Säuren (selbst Königswasser) unlösliche Masse. Es bildet noch leichter wie das Iridium Doppelchloride. Die beiden anderen Chloride  $\text{RhCl}_2$  und  $\text{RhCl}_4$  sind nicht bekannt.

Von Sauerstoffverbindungen seien erwähnt:

Rhodiumoxydul,  $\text{RhO}$ ,

Rhodiumsesquioxyd,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , durch Erhitzen des entsprechenden Nitrats zu erhalten, und

Rhodiumoxyd,  $\text{Rh}_2\text{O}_4$ , beim Schmelzen fein zertheilten Rhodiums mit Kaliumhydrat und Salpeter entstehend.

Von den Salzen des Rhodiums sind nur die der Sesquioxydreihe angehörigen näher bekannt und entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Eisenoxydsalzen.

Auch das Rhodium bildet wie das Iridium dem rothen Blutlaugensalz entsprechende Verbindungen, z. B. Kaliumrhodiumcyanid  $\text{K}_6\text{Rh}_2\text{Cy}_{12}$ .

**Osmium Os.**

Atomgewicht 199.

Das Osmium kommt meist mit Iridium legirt in den Osmium-Iridiumkörnern vor und wird aus denselben dargestellt.

Es ist ein ganz unerschmelzbares Metall (im Knallgasgebläse sintert es nur zusammen), ist in fein vertheiltem Zustande leicht oxydirbar, fängt beim Erhitzen zu glimmen an und verbrennt zu Ueberosmiumsäureanhydrid. Ebenso wird es durch Salpetersäure und Königswasser zu Ueberosmiumsäureanhydrid oxydirt. Mit Kaliumhydrat zusammengeschmolzen bildet es osmiumsaures Kalium.

Das Osmium bildet neben den drei Reihen von Verbindungen, welche wir bei den beiden vorhergehenden Metallen kennen gelernt haben, noch zwei Reihen, in denen es sechswerthig und sogar achtwertig auftritt.

Durch Erhitzen von Osmium in reinem (luftfreiem) Chlor entstehen:

Osmiumchlorür,  $\text{OsCl}_2$ , und Osmiumchlorid,  $\text{OsCl}_4$ , ersteres blauschwarz, letzteres roth, beide flüchtig, in Wasser löslich und in dieser Lösung allmählig sich zersetzend. Das Osmiumchlorid bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle schön krystallisirende Doppelsalze.

Osmiumhexachlorid,  $\text{Os}_2\text{Cl}_6$ , ist nur in Doppelsalzen bekannt.

Osmiumoxydul,  $\text{OsO}$ , Osmiumsesquioxid,  $\text{Os}_2\text{O}_3$ , und Osmiumoxyd,  $\text{OsO}_2$ , sind schwarze Pulver.

Wichtiger als die Oxyde des Osmiums sind die Säuren desselben.

Von der Osmiumsäure,  $\text{H}_2\text{OsO}_4$ , welche in freiem Zustande nicht bekannt ist, leiten sich die Osmiumsäure-Salze her. Das osmiumsaure Kalium, welches durch wiederholtes Schmelzen von fein vertheiltem Osmium mit Kaliumhydrat und Salpeter erhalten wird, besitzt die Zusammensetzung,  $\text{K}_2\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet in Wasser leicht lösliche, dunkelviolett gefärbte Octaëder, die in ihrer Lösung sich bald zu überosmiumsaurem Kalium und Osmiumhydrat zersetzen.

Die beständigste Verbindung des Osmiums ist das Ueberosmiumsäureanhydrid,  $\text{OsO}_4$ , welches beim Erhitzen von Osmium an der Luft, oder im Sauerstoffstrom, oder im Chlorgase bei Gegenwart von Wasser sich bildet, in langen, farblosen Prismen krystallisirt, unter  $100^\circ$  schmilzt und etwas über  $100^\circ$  destillirt. Es besitzt einen unangenehmen, stechenden und durchdringenden Geruch, ähnlich dem Chlorschwefel. Seine Dämpfe greifen die Augen und Schleimhäute auf das heftigste an. In Wasser löst es sich langsam aber reichlich auf.

Endlich ist das Osmium im Stande, den Ferrocyaniden entsprechende Verbindungen zu liefern, z. B.  $\text{K}_4\text{OsCy}_6$ , Kaliumosmiumcyanür, welches dem gelben Blutlaugensalz gleich zusammengesetzt und mit demselben isomorph ist.

## Ruthenium Ru.

Atomgewicht 104.4.

Das Ruthenium ist ein dem Iridium ähnliches, nur noch schwerer schmelzbares, hartes und sprödes Metall. Wie das Osmium oxydirt es sich in fein vertheiltem Zustande beim Glühen an der Luft, jedoch nur zu Oxydul und Sesquioxid. In Säuren ist es unlöslich. Mit Kaliumhydrat und Salpeter zusammengeschmolzen wird es in ruthensaures Kalium oxydirt.

Es bildet ebenso zahlreiche Verbindungsstufen wie das Osmium.

Im Chlorgas mässig erhitzt verbindet es sich mit demselben zu Ruthenchlorür,  $\text{RuCl}_2$ , welches ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver darstellt. Das Ruthenhexachlorid,  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$ , ist eine dunkelgelbe, an der Luft zerfließliche Masse, welche mit den Chloriden der Alkalimetalle Doppelverbindungen von der Zu-

sammensetzung  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 + 4\text{KCl}$  etc. bildet. Das Ruthenchlorid,  $\text{RuCl}_4$ , endlich ist für sich gar nicht gekannt, sondern nur in seinen Doppelchloriden.

Ruthenoxydul,  $\text{RuO}$ , ist ein schwarzes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver.

Ruthensesquioxyd,  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ , ist gleichfalls ein schwarzes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver. Bei sehr starkem Glühen von Ruthenium an der Luft entsteht Ruthenoxyd,  $\text{RuO}_2$ , als schwarzgraues Pulver.

Ruthensäure,  $\text{H}_2\text{RuO}_4$ , ist ebenso wenig wie die Osmiumsäure als freie Säure, sondern nur in von ihr sich herleitenden Salzen gekannt. Das ruthensaure Kalium entsteht beim Zusammenschmelzen von Ruthenium mit Kaliumhydrat und Salpeter, krystallisirt nicht und ist in Wasser mit orangerother Farbe löslich.

Ueberruthensäureanhydrid,  $\text{RuO}_4$ , entsteht, wenn durch eine Lösung von ruthensaurem Kalium ein rascher Chlorstrom geleitet wird und ist eine goldgelbe, in Prismen krystallisirende Masse, die wenig über  $100^\circ$  siedet. Der Dampf des Anhydrids riecht der salpetrigen Säure ähnlich und greift zwar nicht die Augen, aber die Lungen stark an. Das Anhydrid ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich nach kurzer Zeit in Ruthensesquioxydhydrat. Durch reducirende Stoffe wird es sehr leicht in niedrigere Oxydationsstufen übergeführt.

Endlich liefert das Ruthenium genau wie das Osmium den Ferrocyaniden entsprechende Verbindungen:  $\text{K}_4\text{RuCy}_6$  etc.

### Charakteristik der Platinmetalle und ihrer Verbindungen.

Die sechs in der Natur stets gemeinsam sich findenden sog. Platinmetalle besitzen, wie wir sehen, nur wenige gemeinsame Eigenschaften. Sie sind nicht einmal alle edle Metalle, wenn wir nur solche Metalle edel nennen, die bei keiner Temperatur sich direct mit Sauerstoff vereinigen, denn Osmium und Ruthenium oxydiren sich leicht beim Erhitzen an der Luft. Dagegen zeichnen sich alle durch ihre ausserordentlich grosse Strengflüssigkeit aus, nur im Knallgasgebläse können sie geschmolzen, oder bei dieser höchsten von uns erreichbaren Temperatur nur zum Zusammensintern (Osmium und Ruthenium) gebracht werden. Eigenthümlich ist ferner für sie ihre Unlöslichkeit in Säuren. Nur in Königswasser, und auch darin schwierig, sind einige löslich, andere vollkommen unlöslich (Palladium allein ist in fein vertheiltem Zustande in concentrirten Säuren löslich).

Mit Ausnahme des Platins finden sie in der Technik keine Verwendung.

Es sind noch einige seltene Metalle zu erwähnen, welche vorzüglich sechswerthig auftreten, von denen zwei, Molybdän und Wolfram, einander sehr nahe stehen, während das Dritte, Uran, ein mit mancherlei Eigenthümlichkeiten begabtes und alleinstehendes Metall ist.

### Molybdän Mo.

Atomgewicht 92.

Das Molybdän kommt in der Natur als Sulfid (Molybdänglanz) und als molybdänsaures Blei (Gelbbleierz) vor.

Das Metall, durch Glühen seiner Sauerstoff- oder Chlorverbindungen im Wasserstoffstrom erhalten, ist silberweiss, unsmelzbar, vom spec. Gew. 8.6, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft schliesslich zu Molybdänsäureanhydrid, ist unlöslich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, löslich in concentrirter Schwefelsäure, in Salpetersäure und Königswasser.

Die Verbindungen desselben sind sehr zahlreich und zeigen einen sehr grossen Wechsel der Valenz.

So entsprechen die Chlorverbindungen desselben einem zweiwerthigen, drei- und fünfwerthigen Molybdänatome, während die Sauerstoffverbindungen ein vier- und sechswerthiges Atom voraussetzen.

**Molybdänsäure**,  $H_2MoO_4$ , entsteht als eine weisse, in Wasser wenig, in Säuren leicht lösliche Fällung, wenn die Lösung eines Molybdänsäure-Salzes vorsichtig mit Salzsäure zersetzt wird. Es giebt jedoch eine sehr grosse Anzahl von anhydrischen Molybdänsäuren, da die normale Säure ( $H_2MoO_4$ ) ebenso wie die Kieselsäure (s. S. 174) das Bestreben zeigt sich zu anhydrisiren. Demnach besitzen die Salze der Molybdänsäure meist eine sehr complicirte Zusammensetzung.

Neben den normalen Salzen, z. B. Kaliummolybdat,  $K_2MoO_4$ , Natriummolybdat,  $Na_2MoO_4 + 2H_2O$  etc. sind hervorzuheben: Kaliumbimolybdat,  $K_2Mo_2O_7$ , Natriumbimolybdat,  $Na_2Mo_2O_7$ , Kaliumtrimolybdat,  $K_2Mo_3O_{10} + 3H_2O$ , Natriumtrimolybdat,  $Na_2Mo_3O_{10} + 7H_2O$ , etc., Kaliumheptamolybdat,  $K_7Mo_7O_{24} + 4H_2O$ , Natriumheptamolybdat,  $Na_7Mo_7O_{24} + 22H_2O$  und noch mehr anhydrisirte Polymolybdate.

**Bleimolybdat**,  $PbMoO_4$ , ist das in gelben quadratischen Säulen vorkommende Gelbbleierz und kann auch künstlich durch Schmelzen von molybdänsaurem Natrium mit Bleichlorid erhalten werden.

Durch Reduction der Molybdänsäure wird eine Verbindung  $Mo(OH)_4$  erhalten, welche bei vorsichtigem Erhitzen unter Luftabschluss sich in Molybdändioxyd,  $MoO_2$ , verwandelt.

**Molybdänsäureanhydrid**,  $\text{MoO}_3$ , entsteht beim Rösten des Molybdänglanzes. Es ist eine weisse, in der Hitze sich gelb färbende Masse, die in der Rothgluth schmelzbar, in noch höherer Temperatur sublimirbar ist. In Wasser und Säuren unlöslich löst es sich leicht in Alkalien zu Molybdat auf.

Die Molybdänsäure besitzt die Eigenthümlichkeit, sich mit Phosphorsäure und Arsensäure zu complicirten Doppelsäuren zu vereinigen, deren Alkalisalze (mit Ausnahme der Natrium- und Lithiumsalze) gelbe in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Verbindungen sind, und deshalb die Doppelsäuren selbst zur Abscheidung organischer, vom Ammoniak sich herleitender Basen geeignet machen. Wird nämlich eine Phosphorsäurelösung mit einem Ueberschuss der Lösung von Ammoniummolybdat in verdünnter Salpetersäure versetzt, so erhält man eine gelbe, körnig krystallinische Fällung, das Ammoniumsalz der Phosphor-Molybdänsäure. Dieses Salz kann durch Königswasser zersetzt werden, und man erhält eine Phosphor-Molybdänsäure von der Zusammensetzung  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , welche in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung dieser Säure giebt mit Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalzen die charakteristischen gelben Fällungen, welche in überschüssigem Alkalihydrat löslich, in Wasser und namentlich in verdünnter Salpetersäure vollkommen unlöslich sind. Man benutzt das Ammoniummolybdat auch zur Abscheidung der Phosphorsäure aus sauren Lösungen.

**Molybdändisulfid**,  $\text{MoS}_2$ , kommt in der Natur als Molybdänglanz oder Wasserblei vor und bildet bleigraue, hexagonale, weiche und abfärbende Tafeln. Es kann künstlich durch Erhitzen des Molybdäntrisulfids bei Luftabschluss erhalten werden und stellt dann ein schwarzes, glänzendes Pulver dar. Das natürlich vorkommende und das künstlich erhaltene Disulfid verwandeln sich beim Erhitzen an der Luft in Molybdänsäureanhydrid.

**Molybdäntrisulfid**,  $\text{MoS}_3$ , entsteht auf Zusatz einer Säure zu der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung eines molybdän-sauren Salzes als brauner Niederschlag, der in alkalischen Sulfiden mit Leichtigkeit sich löst, mit ihnen Sulfosalze erzeugend.

## Wolfram W.

Atomgew. 184.

Das Wolfram kommt in der Natur als wolframsaures Eisen (Wolfram), wolframsaures Calcium (Scheelit) und wolframsaures Blei (Scheelbleierz) vor.

Das Metall wird wie das Molybdän durch Erhitzen der Wolframoxyde im Wasserstoffstrome dargestellt und ist ein eisengraues, hartes, schwer schmelzbares Metall vom spec. Gewicht 19,1, das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sich nicht verändert, beim Erhitzen jedoch zu Wolframsäureanhydrid verbrennt.

In seinen Verbindungen tritt das Wolfram ebenso seine Valenzen wechselnd wie das Molybdän auf, dem es in chemischer Beziehung vollständig gleicht.

Wird über Wolframmetall, oder über ein Gemenge von Wolfram und Kohle bei starker Rothgluth Chlorgas geleitet, so entsteht

Wolframhexachlorid,  $WCl_6$ , eine schwarzviolette, bei  $275^\circ$  schmelzende, bei  $346^\circ$  siedende krystallinische Masse, die durch Wasser allmähig in Wolframsäure zersetzt wird.

Im Wasserstoffstrom destillirt wird es in niedere Chloride reducirt, in Wolframpentachlorid,  $WCl_5$ , Wolframtetrachlorid,  $WCl_4$ . Von Oxychloriden bildet es die beiden Verbindungen  $WO_2Cl_2$  und  $WOCl_4$ , die gleichfalls durch Wasser zu Wolframsäure zersetzt werden.

Von Sauerstoffverbindungen sind zu erwähnen:

Wolframdioxyd,  $WO_2$ , durch schwaches Glühen des Wolframsäureanhydrids im Wasserstoffstrom erhalten, ein braunes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver.

**Wolframsäure**,  $H_2WO_4$ , ein durch Zusatz von Salpetersäure zu einer heissen Wolframsäure-Salzlösung erhaltener gelber Niederschlag. Ausser dieser in Wasser unlöslichen Säure giebt es noch eine leicht sich lösende, die sogenannte Metawolframsäure,  $H_2W_4O_{13} + 8H_2O$ , also eine anhydrische Säure.

Analog der Molybdänsäure bildet die Wolframsäure eine grosse Reihe complicirt zusammengesetzter Salze, welche sich von Polywolframsäuren herleiten und gewöhnlich eine ähnliche Zusammensetzung wie die entsprechenden Molybdate besitzen, z. B.  $K_2WO_4$ ,  $Na_6W_7O_{24}$  etc. Ausser diesen sind die Salze der Metawolframsäure zu erwähnen, z. B.  $K_2W_4O_{13} + 8H_2O$ ,  $Na_2W_4O_{13}$  etc.

Ebenso bildet die Wolframsäure mit Phosphorsäure und mit Arsensäure Doppelsäuren, deren Alkalisalze gleichfalls in Säuren unlösliche Verbindungen sind. Endlich vereint sich die Wolframsäure noch mit Kieselsäure zu den Kieselwolframsäuren, welche noch complicirter als die Phosphor- und Arsenwolframsäuren zusammengesetzt sind.

## Uran U.

Atomgew. 240.

Das Uran kommt in der Natur hauptsächlich als Oxydoxydul (Uranpecherz) vor.

Das Metall, durch Natrium aus dem Chlorür dargestellt, ist grauweiss, läuft an der Luft gelb an und verbrennt beim Glühen zu Oxydoxydul. Sein spec. Gew. ist 18.3. Es löst sich leicht in Säuren.

Das Uran liefert zwei Reihen von Verbindungen. In der einen, in welcher es vierwerthig erscheint, sind die

Glieder sehr unbeständig (Oxydulverbindungen) und gehen sehr leicht in die zweite, in welcher das Uran sechswerthig auftritt, über. Diese aber bietet die Eigenthümlichkeit dar, dass kein Glied bekannt ist, in welchem kein Sauerstoff enthalten ist, dass alle aber sich zurückführen lassen auf die zweiwerthige Atomgruppe  $UO_2$ , z. B.  $UO_2Cl_2$ ,  $UO_2(NO_3)_2$  etc., welcher man den Namen *Uranyl* gegeben hat.

**Uranchlorür**,  $UCl_4$ , durch Glühen eines Gemisches von Uranoxydul und Kohle im Chlorstrom erhalten, bildet schwarzgrüne, metallglänzende Octaëder, welche an der Luft zerfließlich sind und in Wasser unter Zischen sich lösen. Aus seiner Lösung lässt sich das Chlorür nicht wieder gewinnen, man erhält beim Verdampfen nur unter Entweichen von Salzsäure Uranhydrat.

**Uranylchlorid**,  $UO_2Cl_2$ , wird durch Glühen des Uranoxyduls im Chlorstrom erhalten und ist eine gelbe, leicht schmelzbare Masse, die in Wasser leicht löslich ist.

**Uranoxydul**,  $UO_2$ , wird durch Glühen der Uranoxyde im Wasserstoffstrom als schwarzes Pulver erhalten. Es ist nur in Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure löslich. Beim Glühen an der Luft geht es in Uranoxydoxydul über.

**Uranoxyd**,  $UO_3$ , entsteht durch gelindes Erhitzen von Uranylнитrat auf  $250^0$  und ist ein gelbes Pulver, das bei stärkerem Glühen in Oxydoxydul übergeht.

**Uranoxydulhydrat**,  $U(OH)_4$ , ist ein brauner Niederschlag.

**Uranylhydrat**,  $UO_2(OH)_2$ , ist ein gelber Körper, der sowohl als Säure wie als Base fungirt. Man erhält nämlich durch Kalium-, Natrium- oder Ammoniumhydrat in Uranyl-salzlösungen gelbe Fällungen, welche neben Uran diese Basen enthalten und als uransaure Salze, Uranate, aufgefasst werden können.

**Uranoxydoxydul**,  $U_3O_8 = 2UO_3 + UO_2$ , kommt in der Natur als Uranpecherz vor und entsteht als grünes Pulver bei mässigem Glühen der beiden anderen Oxyde an der Luft. Durch heftiges Glühen des Oxyduls oder Oxyds an der Luft entsteht das Oxyduloxyd  $U_2O_5 = UO_2 + UO_3$  als schwarzes Pulver.

Von den Salzen des Urans werden wir hier nur die Uranylsalze neben einigen Uranaten kurz erwähnen.

Kaliumuranat,  $K_2U_2O_7 + 2H_2O$ , ein in Wasser un-

lösliches, in Säuren leicht lösliches Pulver, welches auf Zusatz von Kalilauge zu salpetersaurem Uranyl entsteht. Auf ähnliche Weise werden Natriumuranat und Ammoniumuranat erhalten, beide gelbe Pulver.

Salpetersaures Uranyl,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen des Uranoxyds in Salpetersäure erhalten, ist ein grünlich gelbes, in grossen rhombischen Prismen krystallisirendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz.

Schwefelsaures Uranyl,  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , ist ein citronengelbes Salz, welches leicht Doppelsalze bildet.

Phosphorsaures Uranyl, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Auf Zusatz von Uranylsalz zu einer mit Salmiak versetzten Lösung eines phosphorsauren Salzes entsteht Uranylammoniumphosphat,  $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ , als grünlich gelber, amorpher, in Wasser und Essigsäure vollkommen unlöslicher Niederschlag. (Diese Reaction wird bei der volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure benutzt.)

Kieselsaures Uran. Das Uranoxyd färbt Glasflüsse grüngelb, die im Sonnenlicht und im electricischen Licht stark fluoresciren. Man wendet daher vielfach Uranglas zur Erzeugung grüner Fluorescenz in Geisler'schen Röhren an.

Uranylsulfid,  $\text{UO}_2\text{S}$ , entsteht auf Zusatz von Schwefelammonium zu einer Uranylsalzlösung als schwarzer Niederschlag, der längere Zeit mit überschüssigem Schwefelammonium in Berührung gelassen sich schön roth färbt und krystallinisch wird. Bei anhaltendem Kochen des frisch gefällten Uranylsulfids mit Wasser tritt eine Zersetzung desselben in Uranoxydul und Schwefel ein. Bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat wird durch Schwefelammonium aus Uranylsalzlösungen kein Uranylsulfid gefällt.

## A n h a n g.

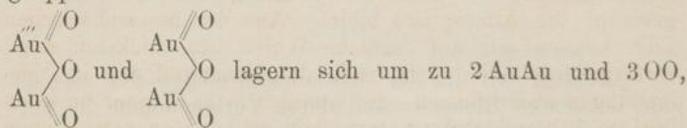
---

Nachdem wir in der Specialbeschreibung der uns bis jetzt bekannten Elemente und deren Verbindungen die verschiedenen Naturkräfte kennen gelernt haben, welche eine Stoffveränderung, d. h. eine Umlagerung und Gruppierungsänderung der Atome in den Molecülen bewirken, können wir diese Naturkräfte hier zusammenfassen und den allgemeinen Satz aufstellen, dass überall da eine Stoffveränderung eintreten wird, wo die gegenseitige Anziehung der Atome in den Molecülen gestört wird. Eine jede Verbindung kann natürlich nur dann bestehen, wenn alle Anziehungskräfte der Atome unter einander neutralisirt sind, wenn also ein Gleichgewicht der Kräfte hergestellt ist. Dieses Gleichgewicht wird aber augenblicklich gestört, wenn durch irgend welche Einflüsse die Anziehungskräfte sich ändern. Zu den die Anziehungskräfte ändernden Einflüssen gehören vor allem die Wärme, die Electricität und das Sonnenlicht, oder vielmehr die stark brechbaren, chemisch wirksamen Strahlen desselben. Durch diese drei Agentien werden Verbindungen aufgehoben, es entstehen neue (zuweilen solche, die wir, weil die Atome in den Molecülen unter einander identisch sind, im gewöhnlichen Sprachgebrauch nicht mehr als Verbindungen, sondern als Elemente auffassen, oder umgekehrt, es entstehen aus Elementen Verbindungen). Durch Sonnenlicht werden die Atome in Wasserstoff- und Chlormolecülen, wenn dieselben in gegenseitige innige Berührung kommen, aus ihrem Gleichgewicht gerissen und in anderer Anordnung gruppirt:

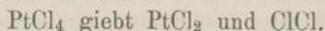
HH und ClCl lagern sich um zu HCl und HCl.

Durch Wärme (in der Rothgluth) werden ebenso die Atome in Wasserstoff- und Sauerstoffmoleculen, natürlich wenn dieselben in inniger Berührung mit einander sich befinden, aus ihrem Gleichgewicht gestört, so dass sie, um wieder ins Gleichgewicht mit ihren Anziehungskräften zu gelangen, anderweitig sich gruppiren müssen:

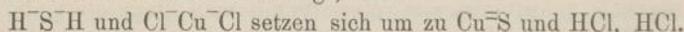
2HH und OO lagern sich um zu HOH und HOH. Aber durch Sonnenlicht werden ebenso die Atome im Goldoxyd,  $Au_2O_3$ , gezwungen, in anderer Weise sich zu gruppiren:



und durch Wärme wird Platinchlorid zu Chlor und Platinchlorür umgesetzt:



In den häufigsten Fällen wird das in den Moleculen herrschende Gleichgewicht gestört, wenn die Molecüle eines Stoffes in innige Berührung kommen mit den Moleculen eines anderen Stoffes, deren Atome grössere Anziehungskräfte besitzen zu den Atomen der Molecüle des ersteren Stoffes als unter sich. Wenn z. B. Schwefelwasserstoff und Kupferchlorid zusammentreffen, so wird Schwefelkupfer und Chlorwasserstoffsäure erzeugt, also:



In letzterem Falle wirken meistens noch sehr viele andere Kräfte, wie die Anziehungskraft zum Wasser (Löslichkeit und Unlöslichkeit), ferner Wärme, Licht, Verdünnung etc. etc. mit und erschweren häufig die Auffindung der Gründe, welche die Aenderung eines Stoffes bewirkt haben. Wir wollen nun die Bedingungen, welche die Erzeugung ganzer Verbindungsklassen bewirken, hier näher beschreiben, müssen jedoch die Methoden zur Gewinnung der elementaren Stoffe vorausschicken.

## Darstellung der Elemente.

Nur wenige Elemente kommen als solche in der Natur vor, die bei weitem grössere Zahl muss aus ihren Verbindungen abgeschieden werden. Aber auch die natürlich vorkommenden Elemente sind meist mit anderen Stoffen vermischt, und es ist häufig besser, zuweilen nur einzig möglich, sie aus ihren erst künstlich dargestellten Verbindungen zu gewinnen. Es sei hier nur an den in unendlicher Quantität frei vorkommenden Sauerstoff erinnert, der mit Stickstoff gemengt die Atmosphäre bildet. Aus der atmosphärischen Luft können wir auf einfache Weise den Stickstoff nicht entfernen, wir sind genöthigt, den Sauerstoff erst in Verbindungen überzuführen oder wenigstens in Wasser zu lösen (vgl. S. 75) und alsdann denselben aus den so gewonnenen Verbindungen oder der Lösung abzuscheiden.

Mit Ausnahme der gasförmigen Elemente, für die sich keine allgemeine Regel aufstellen lässt, und der Elemente der Chlor- und Schwefelgruppe, lassen sich fast alle Elemente aus ihren Sauerstoffverbindungen durch Glühen derselben mit Kohle erhalten. Namentlich gilt diese Darstellungsmethode für die Metalle. Zuweilen jedoch besitzen die Sauerstoffverbindungen so grosse Stabilität, dass die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff sie nicht zu zersetzen vermag, alsdann wird das Ziel sicher durch Glühen der Chloride mit metallischem Kalium oder Natrium erreicht. Auf letzterem Wege erhält man Magnesium, Beryllium, Aluminium, Chrom und Uran. Man hat aber nicht immer nöthig, das Chlorid anzuwenden, zuweilen genügt es, leichter darstellbare ähnliche Verbindungen mit Natrium zu glühen. So werden die Elemente der Siliciumgruppe aus ihren Fluormetall doppelsalzen mittelst Natrium dargestellt, das Silicium aus dem Kieselfluornatrium,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , das Titan aus dem Titanfluorkalium,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ , das Zirkon aus dem Zirkonfluorkalium,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Das Bor endlich wird direct aus dem Borsäureanhydrid durch Natrium in der Glühhitze reducirt. Die anderen Elemente, mit Ausnahme von Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Stickstoff können durch Glühen der Sauerstoff-

verbindungen mit Kohle bei mehr oder weniger hoher Temperatur dargestellt werden.

#### Anordnung und Charakteristik der Elemente.

Wir besitzen schon in der von uns befolgten Eintheilung der Elemente in Gruppen einen Fingerzeig für deren Eigenschaften, jedoch ist es nothwendig, hier noch einmal und unabhängig davon auf die sehr interessanten Beziehungen derselben einzugehen. Schon früh war man bestrebt, die bekannten Elemente nach bestimmten Principien zu ordnen. Der erste Versuch, der hierin gemacht wurde, hatte ein ganz ausserhalb der speciell chemischen Eigenschaften derselben liegendes Princip als Wegweiser angenommen. Wir wissen nämlich aus der Physik, dass die verschiedenen Elemente bei gegenseitiger Berührung Electricität erzeugen, und dass bei dem einen positive, bei dem anderen negative Electricität frei wird. Man theilte nun die Elemente in electropositive und electronegative (weil man nämlich annahm, dass die Atome sich nur vermöge der ihnen inwohnenden entgegengesetzten Electricitäten anziehen), und betrachtete das Kalium als electropositivstes, den Sauerstoff als electronegativstes Element (s. S. 192). Dieses Princip hat bald verlassen werden müssen, und man begnügte sich mit der Gruppeneintheilung, die wir in diesem Buche wiederfinden, die jedoch sehr viel Willkürliches besitzt und von verschiedenen Chemikern verschieden eingehalten wird. In neuester Zeit hat man wieder den Versuch gemacht, alle Elemente zu ordnen, und zwar nach ihren Atomgewichten. Seit lange schon hatte man erkannt, dass in den Differenzen der Atomgewichte der Elemente in einer und derselben Gruppe ein gewisses Gesetz herrschen müsse. Man verglich z. B. folgende Gruppenelemente mit einander:

Sauerstoff	Atomgewicht	16	Differenz	16
Schwefel	-	32	-	-
Selen	-	79	-	47, fast gleich $3 \times 16$
Tellur	-	128	-	49, - $3 \times 16$ .
Kohlenstoff	Atomgewicht	12	Differenz	16.
Silicium	-	-	-	28

Lithium	Atomgewicht	7			
Natrium	-	23	Differenz	16	
Kalium	-	39.1	-	-	16.1
Rubidium	-	85.4	-	-	46.3, fast gleich $3 \times 16$
Cäsium	-	133	-	-	47.6, - - $3 \times 16$ .
Calcium	Atomgewicht	40			
Strontium	-	-	87.5	Differenz	47.5
Barium	-	-	137	-	- 49.5

und auf diese Weise fand man fast überall zwischen den Atomgewichten einander sehr nahe stehender Elemente eine Differenz von 16 oder einem Multiplum von 16. Allein die Abweichung von dieser Zahl war stets so gross, dass man sie keineswegs auf Beobachtungsfehler in der Bestimmung der Atomgewichte schieben konnte, denn namentlich für die bekannteren Elemente sind die Atomgewichte mit solcher Präcision bestimmt, dass die gefundenen Werthe höchstens um 0.1 von der wahren Grösse abweichen können. Man war daher genöthigt, die Annahme, dass die Differenz in den Atomgewichten einander ähnlicher Elemente 16 oder ein Vielfaches von 16 sei, wieder aufzugeben.

In jüngster Zeit hat man die Elemente sämmtlich nach ihren Atomgewichten geordnet und bemerkenswerthe Beziehungen dabei aufgefunden. Wird nämlich der isolirt stehende Wasserstoff abgerechnet, so finden wir bei dieser Gruppierung die Wiederkehr einander ähnlicher Elemente so, dass nach je sieben Elementen das achte dem ersten, das neunte dem zweiten etc. ähnlich ist. Je sieben Elemente würden demnach eine Reihe bilden und die einander ähnlichen Elemente eine Gruppe; z. B.

Li = 7, Be = 9.4, B = 11, C = 12, N = 14, O = 16, F = 19  
 Na = 23, Mg = 24, Al = 27.3, Si = 28, P = 31, S = 32, Cl = 35.5,  
 K = 39.1, Ca = 40, Sc = 44, Ti = 48, V = 51, Cr = 52, Mn = 55 etc.

Lithium, Natrium, Kalium gehören zu einer (der ersten) Gruppe u. s. w. Noch grösser tritt die Aehnlichkeit nach je 14 Elementen hervor, wie aus der folgenden Tabelle leicht ersehen werden kann, so dass die Gesamtzahl der Elemente in 7 Gruppen zerfallen würde, von denen jede zwei Untergruppen enthält. Diese Anordnung heisst das periodische System der Elemente. Aus der umstehenden Tabelle sehen wir:

## Anordnung der Elemente nach ihren Atomgewichten.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
—	—	—	RH <sub>4</sub> RO <sub>2</sub>	RH <sub>3</sub> R <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	RH <sub>2</sub> RO <sub>3</sub>	RH R <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	R <sub>3</sub> H RO <sub>4</sub>
R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>3</sub> O <sub>3</sub>					
1. Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
H=1							
2. Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	
3. K=39.1	Ca=40	Sc=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56 Co=59 Ni=59, Cu=63
4. Rb=85	Zn=65	Ga=69.8	—=72	As=75	Se=78	Br=80	Ru=104, Rh=104 Pd=106, Ag=108
5. Rb=85	Sr=87	Y=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	
6. (Ag=108)	Cd=112	In=113	Su=118	Sb=122	Te=125	J=127	
7. Cs=133	Ba=137	Di=138	Ce=140	—	—	—	
8. —	—	Er=178	La=180	Ta=182	W=184	—	Ir=192, Os=199 Pt=198, Au=199
9. —	—	—	—	—	—	—	
10. (Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	U=240	—	
11. —	—	—	Th=231	—	—	—	

1) Die Elemente einer Reihe verhalten sich so zu einander, dass die Eigenschaften eines jeden zwischen denen der beiden ihm benachbarten Elemente liegen.

2) Die Glieder einer und derselben Gruppe sind einander ähnlich, doch ist die Aehnlichkeit in den ungeraden Reihen und ebenso in den geraden (1. 3. 5 und 2. 4. 6) weit grösser als die der ungeraden mit den geraden. Die Aehnlichkeit nimmt natürlich um so mehr ab, je weiter die Reihen, in welchen die betreffenden Elemente stehen, von einander entfernt sind.

3) Die Valenz der Elemente dem Sauerstoff gegenüber steigt mit der Gruppenzahl, ebenso steigt sie bis zur vierten Gruppe dem Wasserstoff gegenüber, sinkt jedoch von da ab bis zur letzten Gruppe.

4) Nach je 14 Elementen, d. h. nach je einer grossen Periode, giebt es vier einander ähnliche Elemente, deren Atomgewichte sehr nahe bei einander liegen und deren letztes Glied den Uebergang zur ersten Gruppe vermittelt.

Diese letzte Gruppe müsste demnach dem Wasserstoff gegenüber halbwerthig auftreten, also  $R_2H$ , und in der That sind vom Kupfer und vom Palladium Wasserstoffverbindungen bekannt, die auf zwei Atome des Metalls ein Atom H enthalten,  $Cu_2H$  und  $Pd_2H$ .

5) Die Elemente der ersten Gruppe sind die stärksten Metalle, und der metallische (positive) Charakter der Elemente nimmt ab mit dem Steigen der Gruppenzahl, nimmt dagegen zu mit dem Steigen der Reihenzahl, so dass in der ersten Reihe schon von der dritten Gruppe an der nicht metallische (negative) Charakter des Elements sich zu erkennen giebt, während in der letzten Reihe selbst in der letzten Gruppe das Element noch seinen metallischen Charakter bewahrt.

Die Aufstellung des periodischen Systems hat noch nicht zum Abschluss gebracht werden können, weil dasselbe noch zu viele Hypothesen enthält. Abgesehen davon, dass viele seltener vorkommende Elemente in ihren Atomgewichten geändert werden mussten (Cer, Lanthan, Didym Atomgew. 140, 180, 138, statt 138, 139, 147) etc., so dass wahrscheinlich manche Elemente, wie die eben erwähnten, einen anderen Platz im System erhalten werden, sehen wir eine ausserordentlich grosse Zahl von Lücken, denn das System umfasst nicht weniger als 94 Elemente, von denen uns augenblicklich nur etwa 71 bekannt sind und nicht weniger als 23, also fast ein volles Viertel der Gesamtmenge, noch ihrer Entdeckung harren.

In diesem Buche ist die Anordnung der Elemente nach dieser ganz vortrefflichen Gruppeneintheilung nicht befolgt, weil manche Elemente, deren Verbindungen einander so sehr analog sind, dass sie neben einander abgehandelt werden müssen, wie z. B. die Aluminium- und Eisenoxydverbindungen, weit von einander hätten getrennt werden müssen.

#### Spectrum der Elemente.

Alle Stoffe, welche in der hellsten Glühhitze (Weissgluth) fest oder flüssig sind, strahlen ein Licht aus, welches durch ein Prisma betrachtet, ein continuirliches Spectrum giebt, d. h. das Licht enthält alle Strahlen jeglicher Brechbarkeit. Wenn die Stoffe jedoch bei dieser Temperatur gasförmig sind, wenn also die Molecüle frei nach allen Richtungen unbeeinflusst von Nachbarmolecülen schwingen können, so strahlen sie gewöhnlich kein weisses Licht aus, ihr Licht, prismatisch zerlegt, erzeugt kein continuirliches Spectrum, sondern erweist sich als aus wenigen Strahlen von ganz bestimmter Brechbarkeit bestehend, sie zeigen im Spectralapparat nur eine oder mehrere helle Linien, Bilder des Spaltes von der Farbe, welche der Brechbarkeit dieser Strahlen entspricht. Da jedoch in sehr hoher Temperatur alle Verbindungen in ihre Bestandtheile, in die Elemente, zerlegt werden, so ist das Spectrum des glühenden Dampfes fast stets nichts anderes als das Spectrum eines, sehr selten mehrerer der elementaren Bestandtheile der untersuchten Verbindung. Daher geben alle Natriumverbindungen die charakteristische gelbe Linie, welche nichts anderes als das gelbe Licht glühenden Natriumdampfes ist, während z. B. beim Glühen von Kochsalz das mit dem Natrium verbundene Chlor wegen seiner Leichtflüchtigkeit so schnell aus der Flammenregion entweicht, dass man unter gewöhnlichen Umständen (d. h. wenn man eine kleine Probe in die Flamme des Bunsen'schen Brenners bringt), sein Spectrum nicht beobachten kann. Gleichwohl kennt man das Spectrum der elementaren Gase. Man braucht nur durch die sog. Geisler'schen Röhren, welche das betreffende Gas in höchst verdünntem Zustande enthalten, den elektrischen Funken durchschlagen zu lassen und das entstandene Licht prismatisch zu zerlegen. So leuchtet eine mit Wasserstoff gefüllte Röhre, wenn der Inductionsfunken in rascher Auf-

einanderfolge durch sie hindurchschlägt, mit rosafarbenem Licht und zeigt im Spectrum eine rothe Linie, (coïncidirend mit der Frauenhofer'schen Linie C), eine grüne (coïncidirend mit F) und eine blaue (in der Nähe von G). Der Stickstoff leuchtet mit violettem Licht und zeigt im Spectrum eine sehr grosse Zahl von Linien.

Die meisten Metalle und Metallverbindungen erfordern, um in den gasförmigen Zustand übergeführt und spectroscopisch untersucht werden zu können, eine viel höhere Temperatur, als die nicht leuchtende Gasflamme liefert. Diese Stoffe können verdampft werden, wenn kräftige elektrische Funken zwischen Electroden, die aus diesen Metallen etc. bestehen, überschlagen. Auf diese Weise hat man das Spectrum aller Metalle, selbst der am wenigsten flüchtigen, dargestellt und untersucht. Das Eisen z. B. zeigt eine sehr grosse Zahl von Linien, beiläufig 450. Alle diese 450 Linien fallen genau mit dunklen Linien des Sonnenspectrums zusammen, und gerade das Spectrum des Eisens hat uns die Gewissheit verschafft, dass die in der Sonne enthaltenen Elemente genau dieselben sind, wie die auf der Erde sich findenden uns bekannten elementaren Stoffe.

Bekanntlich ist das Spectrum der Sonne kein continuirliches, sondern ist von dunkeln Linien durchschnitten, die zuerst von Frauenhofer genauer untersucht worden sind und seinen Namen tragen. Diese dunkeln Linien hängen aufs Innigste mit den hellen Linien, welche die Spectra glühender Metalle zeigen, zusammen. Wie wir oben (S. 334) gesehen haben, besitzen die Lösungen der Yttrium- und Erbiumsälze die Eigenschaft, von weissem, alle Strahlungsgattungen enthaltendem Licht, manche Strahlen zu absorbiren und so dunkle Linien im Spectrum zu zeigen. In höherem Grade besitzen diese Eigenschaft die Gase, und so absorbirt die Luft, d. h. der Sauerstoff, der Stickstoff und der Wasserdampf Strahlen von bestimmter Brechbarkeit aus dem weissen Sonnenlicht. Namentlich aber absorbiren alle glühenden Gase alle diejenigen Strahlen vom weissen durch sie hindurchgehenden Licht, welche dieselbe Brechbarkeit besitzen wie die Strahlen, welche sie selbst aussenden. Lässt man z. B. weisses Licht, welches ein continuirliches Spectrum giebt, wie Drummond's Kalklicht, durch eine durch Natriumdämpfe gelb gefärbte Flamme, d. h. durch glühende Natriumdämpfe, hindurchgehen und betrachtet dasselbe durch den Spectralapparat, so erscheint die gelbe Natriumlinie als dunkle Linie. Freilich muss die Intensität der gelben Natriumflamme viel geringer sein, als die des weissen Lichtes, um die Natriumlinie recht dunkel erscheinen zu lassen. Die dunklen Linien, welche das Sonnenspectrum durchsetzen, können

wir daher uns so erklären, dass die Sonne ein sehr intensiv weissleuchtender Ball ist, welcher von einer Hülle (Atmosphäre) glühender Dämpfe umgeben ist, so dass alle Strahlen, welche der Sonnenball uns zusendet, diese glühende Gashülle erst passiren müssen und diejenigen von ihnen, welche dieselbe Brechbarkeit besitzen, wie die von der Gashülle ausgehenden Strahlen, absorbirt werden. Da die letzteren aber weit weniger intensiv sind, so werden sie als dunkle (eigentlich weniger helle) Linien im Spectrum erscheinen.

Aus einer Vergleichung der Spectra der uns bekannten Elemente mit den dunkeln Linien des Sonnenspectrums können wir erkennen, welche Stoffe in der Sonnensphäre gasförmig glühend sich befinden, und so hat man denn vorzüglich Wasserstoff, Natrium, Magnesium, Calcium, Barium, Zink, Kupfer, Eisen, Chrom und Nickel in ihr gefunden.

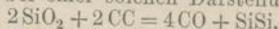
## Darstellung der Verbindungen.

### 1. Chloride.

Die Chloride entstehen fast stets durch directe Vereinigung von Chlor mit den anderen Elementen. Ausnahmen bilden Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, vielleicht Fluor, welches wir als Element gar nicht kennen. Aber in den seltensten Fällen benutzt man diese Methode, um die Chloride wirklich darzustellen, nur beim Phosphor, Antimon, Arsen, Zinn, Schwefel, Selen, Tellur.

Freilich wird dieser Weg häufig mit einer eigenthümlichen Modification eingeschlagen, die zu gleicher Zeit helles Licht auf die Natur der Stoffveränderung durch Veränderung des Gleichgewichts aller Anziehungskräfte innerhalb des Molecüls wirft. Wie oben erwähnt, giebt es eine Anzahl von Elementen, welche aus ihren Sauerstoffverbindungen durch Glühen mit Kohle nicht reducirt werden können. Gleichwohl können dann die Chloride durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Kohle und dem betreffenden Oxyd erhalten werden.

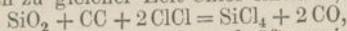
Ein einziges Beispiel wird uns Aufschluss über diesen Vorgang zu geben vermögen. Das Silicium kann nicht durch Kohle aus dem Kieselsäureanhydrid hergestellt werden. Denn wenn wir den Vorgang erwägen, der bei einer solchen Darstellung eintritt:



so heisst dies nichts anderes als: Sobald die Summe der Anziehungskräfte des Kohlenstoffs zum Sauerstoff und der Siliciumatome unter

sich (rechte Seite der Gleichung) grösser ist als die Summe der Anziehungskräfte des Siliciums zum Sauerstoff und der Kohlenstoffatome unter sich, dann entstehen die auf der rechten Seite der Gleichung bezeichneten Stoffe. Das ist jedoch nicht der Fall, folglich wird das ursprüngliche Gleichgewicht der Atome in den Moleculen nicht gestört, es tritt keine Umsetzung ein.

Wenn jedoch zu gleicher Zeit Chlor einwirkt, dann haben wir:



d. h. wenn die Summe der Anziehungskräfte zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff einerseits und zwischen Chlor und Silicium andererseits grösser ist als die Summe der Anziehungskräfte zwischen Silicium und Sauerstoff sowohl, als zwischen den Kohlenstoffatomen und den Chloratomen unter einander, alsdann wird die angedeutete Umsetzung statthaben. Hier ist ein neues Moment hinzugetreten, jetzt ist ein Uebergewicht der Anziehungskräfte (auf der rechten Seite der Gleichung) vorhanden, und es tritt daher die Umlagerung der Atome zu neuen Moleculen in der That ein.

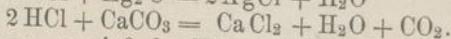
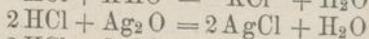
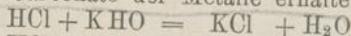
Dazu kommt als wesentliches Moment, dass die so darstellbaren Chloride bei der hohen Temperatur, bei welcher die Reaction sich vollzieht, flüchtig sind, während die Elemente selbst (Si, B, Al etc.) nicht flüchtig sind, dass daher ein Gleichgewichtszustand zwischen den Anziehungskräften der verschiedenen Atome erst nach völliger Umsetzung eintreten kann. (Vergl. Einleitung S. 38.)

Nach diesen Methoden werden dargestellt die Chloride des Bors, Siliciums, Titans, Zirkons, Berylliums, Aluminiums, Chroms, Urans, also gerade derjenigen Elemente, welche durch Kohlenstoff aus ihren Oxyden nicht reducirt werden können.

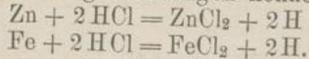
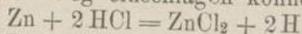
Eine zweite Abänderung derselben Methode zur Darstellung von Chloriden durch directe Vereinigung von Chlor und einem anderen Element ist noch zu erwähnen. Wie bei dem eben erwähnten Modus man die Reindarstellung des betreffenden Elements umging, dasselbe erst mit Hilfe von Chlor sich bilden liess, um es sofort mit diesem zu verbinden, so umgeht man nach der jetzt zu beschreibenden Methode die Reindarstellung von Chlor. Einige Metalle nämlich, und unter ihnen sind Gold und Platin hervorzuheben, können nur durch freies Chlor in ihre Chloride übergeführt werden. Allein dies freie Chlor erzeugen wir uns auf dem sehr einfachen Wege, dass wir der Salzsäure durch Salpetersäure ihren Wasserstoff entziehen, indem wir beide (als Flüssigkeiten) zusammengiessen und das sog. Königswasser herstellen. In einem solchen Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure befinden sich freilich ausser dem

freien Chlor noch die Verbindungen  $\text{NOCl}$  und  $\text{NOCl}_2$  (s. S. 124), die jedoch gleichfalls ihr Chlor mit Leichtigkeit abzugeben vermögen und daher wie freies Chlor wirken. Gold und Platin lösen sich in dieser Flüssigkeit beim Erwärmen auf, indem sie mit dem Chlor sich vereinigend Goldchlorid und Platinechlorid bilden, welche beiden alsdann in dem vorhandenen Wasser sich lösen.

Die bis jetzt besprochenen Methoden der Darstellung von Chloriden beruhen alle auf der directen Vereinigung von Chlor mit dem anderen Element. In den meisten Fällen wird man zu einer anderen Darstellungsweise seine Zuflucht nehmen, die jedoch nur für die Metallchloride Geltung hat. Die Metallchloride nämlich z. B.  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  etc. sind bekanntlich Salze, und alle Salze entstehen beim Zusammenbringen von Säuren und Basen unter Wasseraustritt. Unter Basen begreifen wir die Hydroxyverbindungen der Metalle, und auch, wenn auch nicht mehr correct, deren Anhydride, d. h. die Oxyde. Wir werden also stets ein Metallchlorid erhalten, wenn wir das betreffende Hydrat oder Oxyd mit Salzsäure zusammenbringen. Statt der Base können wir uns auch eines Salzes bedienen, dessen Säurerest weniger Anziehungskraft zum Metall besitzt wie das Chlor, z. B. des Carbonats. So gelangen wir zu dem allgemeinen Satz: Die Metallchloride werden durch die Einwirkung der Salzsäure auf die Hydrate, Oxyde und Carbonate der Metalle erhalten:



Auch dieser so einfache Weg wird nicht immer zur Erzeugung von Chloriden eingeschlagen. Häufig gelangen wir auf noch einfacherem zu demselben Ziele. Mit Ausnahme weniger Elemente sind die Metalle im Stande, direct den Wasserstoff der Salzsäure zu deplaciren und sich unter Freimachung desselben mit dem Chlor zu verbinden. Wo daher das Metall uns leicht zugänglich ist, wo das Metall durch Verhüttung im Grossen dargestellt wird, werden wir mit Vortheil diesen Weg einschlagen können, z. B.



Viele Chloride werden endlich durch Umsetzung aus irgend einem Salze des betreffenden Elements mit einem anderen Chloride dargestellt. Darüber wird sogleich Näheres mitgetheilt werden.

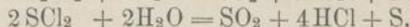
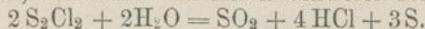
Manche Chloride (Kaliumchlorid, Natriumchlorid) finden sich fertig gebildet in der Natur vor und bedürfen höchstens der Reinigung von fremden Beimengungen.

#### Eigenschaften der Chloride.

Von hervorragender Wichtigkeit ist das Verhalten der Chloride in der Hitze und gegen Wasser, welches allein wir hier hervorheben wollen. Dabei muss vorausgeschickt werden, dass sehr viele Metallchloride, die sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, in trockenem Zustande verschiedene Molecüle Wasser enthalten, mit Krystallwasser krystallisiren.

Die Chloride der Metalloide sind meist flüchtige, durch Wasser unter Bildung von Salzsäure und einer Säure des betreffenden Elements zersetzbare Flüssigkeiten.

1) Chloride der Schwefelgruppe. Nur das Schwefelchlorür  $S_2Cl_2$  ist ohne Zersetzung destillirbar, das Chlorid  $SCl_2$  zersetzt sich beim Destilliren in Chlorür und freies Chlor und das Tetrachlorid schon bei  $-20^\circ$ . Sie werden alle durch Wasser unter starker Wärmeentwicklung in Schwefligsäureanhydrid, Salzsäure und freiem Schwefel zersetzt:



Selenchlorür,  $SeCl_2$ , und Selenchlorid,  $SeCl_4$  (feste Masse), sind beide ohne Zersetzung destillirbar und werden durch Wasser sofort in selenige Säure und Salzsäure (das Chlorür unter Ausscheidung von Selen) zersetzt. Tellurchlorür,  $TeCl_2$ , und Tellurchlorid,  $TeCl_4$ , verhalten sich wie die Chloride des Selen.

2) Chloride der Stickstoff-Phosphorgruppe. Das Stickstoffchlorid ist zwar sehr explosiv, kann jedoch destillirt werden. Unter Wasser zersetzt es sich, wenn es nicht bewegt wird, allmähig in seine Bestandtheile. Phosphortrichlorid,  $PCl_3$ , ist unzersetzt flüchtig und zersetzt sich durch Wasser schnell in phosphorige Säure und Salzsäure. Das Phosphorpentachlorid,  $PCl_5$  (eine feste Masse), destillirt unter Zersetzung in  $PCl_3$

und  $\text{Cl}_3$ , und wird durch Wasser in Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt. Das Arsenrichlorid,  $\text{AsCl}_3$ , ist unzersetzt flüchtig und zersetzt sich durch Wasser in Arsenigsäureanhydrid und Salzsäure. (Arsenpentachlorid ist nicht bekannt.) Antimontrichlorid,  $\text{SbCl}_3$  (feste butterartige Masse), destillirt ohne Zersetzung und zersetzt sich durch Wasser zuerst in  $\text{SbOCl}$ , schliesslich zu  $\text{HSbO}_2$ . Antimonpentachlorid,  $\text{SbCl}_5$ , ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und zersetzt sich durch Wasser zu Antimonsäure und Salzsäure. Wismuthchlorid,  $\text{BiCl}_3$ , ist flüchtig und wird durch Wasser in  $\text{BiOCl}$  zersetzt.

3) Borchlorid ist flüchtig und durch Wasser zersetzbar.

4) Mit Ausnahme des Kohlenstofftetrachlorids, welches zwar flüchtig ist, aber durch Wasser nicht zersetzt wird, sind die Tetrachloride der vierwerthigen Metalloide flüchtig und durch Wasser zersetzbar.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Mehrzahl der Chloride des Wolframs und Molybdäns gleichfalls flüchtig und durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzbar sind.

Die Metallchloride sind im Allgemeinen fest, bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser nicht zersetzbar und meist in Wasser löslich. Sie krystallisiren, wenn sie kein Krystallwasser enthalten, durchschnittlich im regulären System (in Würfeln und Octaëdern), wenn sie Krystallwasser enthalten, niemals regulär.

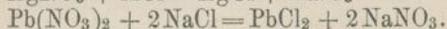
Wasserfrei krystallisiren die Chloride der Alkalien ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), nur Lithiumchlorid krystallisirt unter  $10^\circ$  mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , und Natriumchlorid unter  $-10^\circ$  ebenfalls mit 2  $\text{H}_2\text{O}$ . Ferner Silberchlorid  $\text{AgCl}$ , Bleichlorid  $\text{PbCl}_2$ , Quecksilberchlorür und -chlorid  $\text{HgCl}$  und  $\text{HgCl}_2$ , Thalliumchlorür  $\text{TlCl}$ , und die Chloride der Platinmetalle. Endlich Kupferchlorür und Goldchlorür.

Mit Krystallwasser krystallisiren:

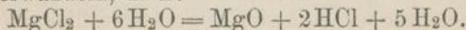
- 1) mit einem  $\text{H}_2\text{O}$ : Zinkchlorid,  $\text{ZnCl}_2$ , und Thalliumchlorid,  $\text{TlCl}_3$ ;
- 2) mit zwei  $\text{H}_2\text{O}$ : Bariumchlorid,  $\text{BaCl}_2$ , Cadmiumchlorid,  $\text{CdCl}_2$ , Kupferchlorid,  $\text{CuCl}_2$  (und Zinnchlorür,  $\text{SnCl}_2$ );
- 3) mit vier  $\text{H}_2\text{O}$ : Berylliumchlorid,  $\text{BeCl}_2$ , Eisenchlorür,  $\text{FeCl}_2$ , Manganchlorür,  $\text{MnCl}_2$ ;
- 4) mit sechs  $\text{H}_2\text{O}$ : Strontiumchlorid,  $\text{SrCl}_2$ , Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , Nickelchlorid,  $\text{NiCl}_2$ , Kobaltchlorid,  $\text{CoCl}_2$ ;
- 5) mit zwölf  $\text{H}_2\text{O}$ : Eisenchlorid,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , Aluminiumchlorid,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , Chromchlorid,  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$ .

Alle krystallwasserhaltigen Chloride sind in Wasser löslich. Von den wasserfreien sind im Wasser schwer löslich: Bleichlorid und Thalliumchlorür, unlöslich: Silberchlorid (auch in Säuren unlöslich, aber in Ammoniak leicht löslich), Kupferchlorür (in starker Salzsäure und in Ammoniak löslich), Quecksilberchlorür (auch in Säuren und Ammoniak unlöslich, durch letzteres jedoch in schwarzes Mercurammoniumchlorid umgesetzt), Goldchlorür und Platinchlorür.

Die in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Chloride werden am einfachsten dadurch dargestellt, dass man die Lösung irgend eines Salzes des betreffenden Elements mit Salzsäure oder einem löslichen Chloride zusammenbringt. Alsdann bildet sich das unlösliche oder schwer lösliche Chlorid sofort in Form eines Niederschlags, z. B.



Die wasserhaltigen Chloride können meist, wenn sie in trockenem Zustande mässig erhitzt werden (auf 100—300°) in wasserfreie Chloride übergeführt werden. Einige jedoch zersetzen sich dabei, indem sie mit ihrem Krystallwasser in Wechselwirkung treten und unter Salzsäurebildung sich in Oxyde verwandeln, z. B.



Manche Chloride verwandeln sich dabei vollständig in ihre Oxyde, andere zum Theil, indem theilweise wasserfreies Chlorid entsteht, noch andere verwandeln sich in Oxychloride. Vollständig zersetzen sich: Magnesiumchlorid, Berylliumchlorid, Eisenchlorür, Aluminiumchlorid; theilweise zersetzen sich Zinkchlorid, Eisenchlorid; das Chromchlorid endlich geht in Oxychlorid über. Bei denjenigen wasserhaltigen Chloriden, welche sich vollständig zersetzen oder sich in Oxychloride umwandeln, ist die Darstellung der wasserfreien Chloride verschieden von der der wasserhaltigen. Entweder werden sie durch Erhitzen der Ammoniumdoppelchloride (Magnesiumchlorid), oder durch Einwirkung wasserfreier Salzsäure auf das Metall (Eisenchlorür), oder endlich durch Erhitzen eines Gemenges des Metalloxyds und Kohle im Chlorstrom (Aluminiumchlorid, Chlornchlorid) erhalten.

Viele Metallchloride bilden Doppelsalze, d. h. es verbindet sich ein Molecül eines Chlorids fast stets mit einem oder mehreren Mole-

cülen eines Alkali-Chlorids zu einem neuen Molecül, das gewöhnlich noch Krystallwasser enthält; z. B.  $\text{SnCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl}$ ;  $\text{FeCl}_2 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MnCl}_3 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NiCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{PtCl}_2 + 2\text{KCl}$ ;  $\text{PtCl}_4 + 2\text{KCl}$ . Aus den wasserhaltigen Doppelchloriden lässt sich gewöhnlich das Krystallwasser durch Erhitzen ohne tiefer gehende Zersetzung entfernen.

Die wasserfreien Metallchloride, sowohl die ursprünglich wasserfrei, als auch die gewöhnlich mit Krystallwasser krystallisirenden, aber auf irgend einem Wege wasserfrei erhaltenen, werden durch Hitze allein meist nicht zersetzt. Viele von ihnen sind sogar ohne Zersetzung flüchtig. Durch Erhitzen werden jedoch zersetzt: die Chloride des Goldes und der Platinmetalle. Bei denjenigen Elementen, die mehrere Chlorverbindungen bilden, werden die chlorreicheren durch mässiges Erhitzen gewöhnlich in chlorärmere (Chlorüre) übergeführt ( $\text{PtCl}_4$  in  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$  in  $\text{AuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  in  $\text{CuCl}$  etc.).

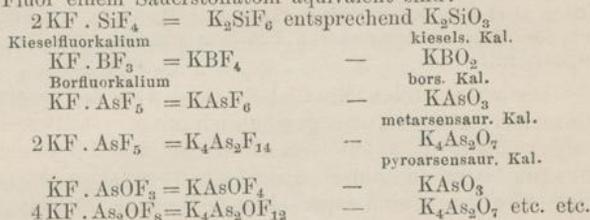
Durch Glühen im Wasserstoffstrome werden nur wenige Chloride zu Metallen reducirt, stets aber chlorreichere Verbindungen in chlorärmere verwandelt, z. B.  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$  in  $\text{CrCl}_2$ .

## 2. Bromide, Jodide, Fluoride.

Die Bromide, Jodide und Fluoride werden fast stets wie die Chloride dargestellt und gleichen denselben meist in ihren Eigenschaften, in ihrem Verhalten in der Hitze, gegen Wasser, in ihrer Krystallform u. s. w. Nur ist zu berücksichtigen, dass wir das Fluor als Element nicht kennen, daher die Einwirkung desselben auf die anderen Elemente nicht bekannt ist. Ferner dass das Jod viel schwächer wirkt als das Chlor und daher die Einwirkung desselben auf fertig gebildete oder in derselben Operation (Oxyde und Kohle in der Hitze) entstehende Elemente häufig nicht zur Erzeugung eines Jodids führt, wo unter gleicher Bedingung durch Einwirkung des Chlors das Chlorid entsteht. Hervorgehoben sei hier nur, dass Quecksilberjodid und Palladiumjodür in Wasser unlöslich sind (die entsprechenden Chlorverbindungen sind löslich).

Wie von den Chloriden sind auch von den Bromiden, Jodiden und namentlich von den Fluoriden sog. Doppelsalze bekannt. In-

teressant ist die vornehmlich bei den Fluoriden hierbei hervortretende Analogie in der Zusammensetzung mit den eigentlichen Sauerstoffsäuren, natürlich unter der Voraussetzung, dass je zwei Atome Fluor einem Sauerstoffatom äquivalent sind:



Noch deutlicher tritt diese Analogie in den eigenthümlichen Fluorwasserstoff-Doppelverbindungen hervor, z. B.  $2\text{HF} \cdot \text{SiF}_4$  Kieselfluorwasserstoffsäure, die der Kieselsäure  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  entspricht,  $\text{HF} \cdot \text{BF}_3 = \text{HBF}_4$ , Borfluorwasserstoffsäure, analog  $\text{HBO}_3$ , Borsäure, ja sogar  $\text{HF} \cdot \text{KF} = \text{HKF}_2$ , Fluorkalium-Fluorwasserstoffsäure, die dann dem KHO, dem Kaliumhydrat verglichen werden müsste.

### 3. Oxyde.

Unter Oxyden in weiterem Sinne verstehen wir jede Verbindung von Sauerstoff mit einem anderen Element, gleichgültig ob dieselbe als Anhydrid einer Säure oder einer Base (Oxyd im engeren Sinne) aufgefasst werden muss.

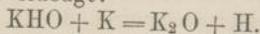
Der Sauerstoff verbindet sich direct bei gewöhnlicher Temperatur mit fast keinem Elemente (wenn nebenhergehende Einflüsse, wie Feuchtigkeit und Kohlensäure, ausgeschlossen sind), in hoher Temperatur dagegen mit fast allen Elementen, mit Ausnahme von Chlor, Brom, Jod, Fluor, Stickstoff und den sog. edlen Metallen, Silber, Gold, Platin etc. Es geschieht jedoch die Darstellung des Oxyds nur in wenigen Fällen durch Erhitzen des betreffenden Elements im Sauerstoffstrom, und auch in diesem Falle ist die Reindarstellung des Sauerstoffs niemals nöthig, es braucht nur das Element, dessen Oxyd erhalten werden soll, an der Luft erhitzt zu werden.

Die Sauerstoffverbindungen der Metalloide sind fast stets sog. Säureanhydride, die der Metalle fast stets Basenanhydride oder Oxyde im engeren Sinne. Aber auch manche Metalloide bilden eigentliche Oxyde, ebenso wie manche Metalle (z. B. der Eisengruppe) Säuren zu bilden fähig sind

(vergl. das Nähere hierüber in der Einleitung zu den Metallen S. 185). Endlich giebt es sowohl von den Metalloiden als von den Metallen sog. in d i f f e r e n t e Oxyde, von denen sich weder Basen noch Säuren herleiten lassen, z. B.  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $MnO_2$  etc. Wir werden die Darstellung und allgemeinen Eigenschaften aller Oxyde in umgekehrter Reihenfolge besprechen, zuerst die basischen, dann die indifferenten Oxyde, endlich die Säureanhydride.

Die Darstellung der eigentlichen Oxyde geschieht meist durch Erhitzen des entsprechenden Hydrats, Carbonats oder Nitrats. So werden die Oxyde der Metalle der Magnesiumgruppe durch Glühen des Hydrats, das des Calciums durch Glühen des Carbonats, endlich des Strontiums, Bariums, Kupfers, Bleies und ähnlicher Metalle durch Glühen des Nitrats dargestellt. Zuweilen vollzieht sich der Uebergang des Hydrats in das Oxyd schon in der Kälte und selbst bei Gegenwart von Wasser, so dass von den betreffenden Metallen unter denselben Umständen die Oxyde gebildet werden, wo bei anderen Metallen das Hydrat entsteht. So erhält man Quecksilberoxyd und Silberoxyd beim Versetzen einer Salzlösung der beiden Metalle mit Kalium- oder Natriumhydrat.

Die Oxyde der Alkalien dagegen können nicht aus deren Hydraten durch Erhitzen allein dargestellt werden, sie werden nur durch Einwirkung der alkalischen Metalle auf die Hydrate derselben erzeugt:



Die grosse Mehrzahl der Oxyde ist beim Erhitzen beständig, sie sind nicht flüchtig und werden durch hohe Temperatur nicht zersetzt. Nur die Oxyde der edlen Metalle ( $Ag$ ,  $Au$ ,  $Pt$ ) und auch des Quecksilbers werden in mehr oder minder hoher Temperatur in ihre Bestandtheile, Metall und Sauerstoff, zerlegt. Wenn dasselbe Metall mehrere Oxyde zu bilden im Stande ist, wird durch starkes Erhitzen gewöhnlich sowohl die niedrigste Oxydationsstufe als auch die höchste in eine mittlere übergeführt. So entsteht durch Glühen von  $MnO$  und von  $Mn_2O_3$  die intermediäre Verbindung  $Mn_3O_4$ , aus  $FeO$  und  $Fe_2O_3$  entsteht  $Fe_3O_4$  etc.

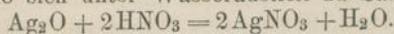
Manche Oxyde nehmen beim gelinden Erhitzen noch

Sauerstoff auf, verwandeln sich dadurch in höhere Oxyde, meist indifferente, entlassen jedoch stärker erhitzt denselben wieder und gehen in die ursprüngliche Oxydationsstufe über. So verwandelt sich das Bariumoxyd beim mässigen Erhitzen an der Luft in das Superoxyd  $BaO_2$ , das beim starken Glühen wieder in  $BaO$  und  $O$  zerfällt. Das Bleioxyd,  $PbO$ , geht in derselben Weise in Mennige,  $Pb_3O_4$ , über, die bei stärkerem Erhitzen in  $PbO$  sich zurückverwandelt.

Die Oxyde werden durch Glühen im Wasserstoffstrom oder mit Kohle meist zu Metallen reducirt, nur wenige widerstehen der stark reducirenden Wirkung dieser beiden Agentien. Aber auch diese wenigen werden, wenn sie mehrere Oxydationsstufen zu bilden vermögen und wenn eine von den höheren mit  $H$  oder  $C$  geglüht wird, in die niedrigste Sauerstoffverbindung übergeführt, so  $MnO_2$  in  $MnO$ ,  $UO_3$  in  $UO_2$ .

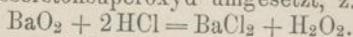
Durch Chlor werden die Oxyde meist weder in der Kälte, noch in der Hitze verändert, nur die Oxydule verbinden sich schon in der Kälte direct mit ihm zu Oxychloriden, z. B.  $SnO$  zu  $SnOCl_2$ ,  $FeO$  zu  $Fe_2O_2Cl_2$  etc. In gleicher Richtung wirken Brom und Jod. Bei Gegenwart von Wasser wirkt das Chlor nur oxydirend, es führt niedere Sauerstoffverbindungen in höhere über, z. B.  $MnO$  in  $MnO_2$ .

Durch Wasser werden die meisten Oxyde in Hydrate übergeführt. Bei den Oxyden der Alkalien und alkalischen Erdmetalle geschieht diese Umwandlung unter bedeutender Temperaturerhöhung, bei denen der Magnesiumgruppe entweder ohne Temperaturerhöhung und nur allmähig, oder das Oxyd wird vom Wasser gar nicht verändert. Die Oxyde sind in Wasser entweder ganz unlöslich, oder sie werden nur unter Ueberführung in Hydrate von Wasser gelöst (wie die der Alkalien und der alkalischen Erden). Mit Säuren verbinden sie sich unter Wasseraustritt zu Salzen, z. B.

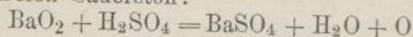


Von den indifferenten Oxyden werden die des Stickstoffs durch Reduction der Salpetersäure erhalten. Die der Metalle, welche hauptsächlich Superoxyde sind, werden meist durch schwaches Erhitzen der basischen Oxyde an der Luft oder im Sauerstoffstrom erzeugt, z. B. Bariumsuperoxyd

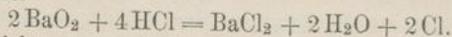
Calciumsuperoxyd, Mennige etc. Bleisuperoxyd wird erst aus der auf die eben beschriebene Weise zu erhaltenden Mennige (durch Zersetzung derselben mittelst Salpetersäure) dargestellt. Endlich ist Silbersuperoxyd nur durch nascirenden Sauerstoff zu gewinnen, wenn eine Silberplatte als positiver Pol in einem elektrischen Strom fungirt. Durch verdünnte Säuren werden die Superoxyde meist in die betreffenden Salze und Wasserstoffsuperoxyd umgesetzt, z. B.



Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie dagegen in Sulfat und freien Sauerstoff:



und durch concentrirte Salzsäure in Chlorid und freies Chlor übergeführt:



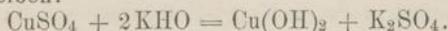
Es darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass der Sauerstoff und das Chlor bei dieser Reaction nur der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in concentrirtem Zustande ihre Entstehung verdanken.

Die Säureanhydride endlich werden entweder durch Erhitzen der Säuren dargestellt, wie die des Arsens, Antimons, Siliciums, Zinns etc., oder man muss, um sie zu erhalten, eigenthümliche Wege einschlagen. So wird Schwefelsäureanhydrid durch Glühen des wasserfreien Eisensulfats, Phosphorsäureanhydrid durch Verbrennen des Phosphors an trockener Luft, Salpetersäureanhydrid durch Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf Salpetersäure erhalten. Manche Anhydride jedoch bilden sich sofort, sobald man die Säuren, von denen sie sich ableiten, darzustellen versucht. Einige Säuren nämlich existiren in freiem Zustande gar nicht, sondern zersetzen sich sofort bei ihrer Entstehung in Wasser und ihr Anhydrid. So existiren nur Schwefligsäureanhydrid,  $\text{SO}_2$ , Kohlensäureanhydrid,  $\text{CO}_2$ , Chromsäureanhydrid,  $\text{CrO}_3$ , Arsenigsäureanhydrid,  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Mit Ausnahme solcher Anhydride, deren Säuren nicht existenzfähig sind, verwandeln sich alle Anhydride beim Zusammentreffen mit Wasser in ihre entsprechenden Säuren. Die Säureanhydride verbinden sich sowohl direct mit den basischen Oxyden, z. B.  $\text{CuO} + \text{SO}_3 = \text{CuSO}_4$ , als auch mit den Hydraten, und alsdann unter Wasseraustritt.

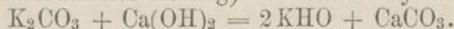
#### 4. Hydrate.

Diese Klasse von Verbindungen besteht stets aus Sauerstoff, Wasserstoff und einem Metall. Diejenigen Metalloide, welche Hydrate zu bilden im Stande sind, sind in dieser Beziehung ebenfalls als Metalle aufzufassen, wie Wismuth, Zinn, Titan etc.

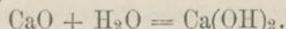
Die Darstellung der Hydrate geschieht bei den Nichtalkalien durch Einwirkung der alkalischen Hydrate auf ein Salz derselben:



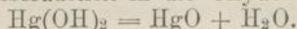
Die Alkalihydrate werden ihrerseits durch Kochen ihrer Carbonate (in verdünnter Lösung) mit Calciumhydrat erhalten:



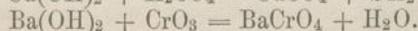
Das Calciumhydrat (gelöschter Kalk) endlich wird durch Einwirkung des Wassers auf das Calciumoxyd (gebrannter Kalk) dargestellt:



Die Hydrate des Quecksilbers und des Silbers gehen jedoch sofort unter Wasseraustritt in die Oxyde über:



Die Hydrate der Alkalien sind in der Hitze unveränderlich, die der alkalischen Erden gehen in sehr hoher Temperatur (Weissgluth), die Hydrate der übrigen Metalle schon bei mässiger Erhitzung (100° bis schwache Rothgluth) in ihre Oxyde über. Die Hydrate der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich, die der übrigen Metalle unlöslich. Daher entstehen auch diese letzteren als Niederschläge beim Versetzen einer Salzlösung dieser Metalle mit einem Alkalihydrat. Die Hydrate vereinigen sich mit Säuren und Säureanhydriden unter Wasseraustritt zu Salzen:



Die in Wasser löslichen Hydrate färben rothes Lakmuspapier blau.

#### 5. Säuren.

Die Sauerstoffsäuren sind es hauptsächlich, die wir hier in Betracht zu ziehen haben, da wir die anderen (Salzsäure, Bromwasserstoffsäure etc.) in ihren wichtigsten Verbindungen,

den Salzen, bereits oben unter dem Namen Metallchloride etc. besprochen und hier nur Weniges über sie selbst anzuführen haben.

Die Sauerstoffsäuren bestehen stets aus Wasserstoff, Sauerstoff und einem Metalloïd, oder auch einem Metalle, in letzterem Falle sind sie sehr sauerstoffreich und können durch Entziehung des Sauerstoffs in Hydrate oder Abkömmlinge derselben übergeführt werden.

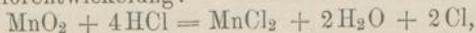
Was die Darstellung der Säuren betrifft, so versteht es sich von selbst, dass sie durch Zuführung von Sauerstoff zu anderen Elementen bei Gegenwart von Wasser (um den Wasserstoff zu liefern) erzeugt werden. Die Wege jedoch, welche man zur Erreichung dieses Zieles einschlägt, sind sehr verschieden. Entweder wird durch Erhitzen der betreffenden Elemente an der Luft eine directe Vereinigung von Sauerstoff mit dem betreffenden Element bewirkt und das Anhydrid erzeugt, welches dann durch Wasser in die Säure übergeführt wird, oder man oxydirt die Elemente durch sauerstoffreiche Stoffe, welche ihren Sauerstoff mit Leichtigkeit abzugeben vermögen, z. B. Phosphor durch Salpetersäure zu Phosphorsäure, Mangan und Chrom durch Schmelzen mit Salpeter zu mangansaurem und chromsaurem Kalium, oder endlich man setzt die Elemente der oxydierenden Einwirkung des Chlors bei Gegenwart von Wasser aus (Jodsäure etc.). In diesem Falle nämlich wirkt der Sauerstoff *in statu nascendi*, weil das Chlor das Wasser zersetzt, Salzsäure und freien Sauerstoff bildet, und der so entstehende Sauerstoff sofort sich mit dem betreffenden Element verbindet.

Sehr viele Säuren sind in freiem Zustande gar nicht bekannt. Entweder gehen sie im Augenblick ihres Entstehens in ihr Anhydrid über, wie die schweflige Säure,  $H_2SO_3$ , die Kohlensäure,  $H_2CO_3$ , die Chromsäure,  $H_2CrO_4$ , oder sie zersetzen sich vollständig, wie die unterschweflige Säure in Schwefligsäureanhydrid, Schwefel und Wasser, die Mangansäure in Mangansuperoxyd und Uebermangansäure, oder gar in Manganoxydulsalz und freien Sauerstoff. Aber durch die Existenz der Salze solcher Säuren sind wir genöthigt, die Säuren selbst uns vorzustellen und nennen sie dann hypothetische Säuren. Die Annahme von hypothetischen Säuren hat nur den Zweck, die Salze derselben von

einem allgemeinen Gesichtspunkt aus betrachten und sie so besser unserem Gedächtniss einprägen zu können.

Chemische Wirkung der wichtigsten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure).

1) Salzsäure. Die Salzsäure ist eine sehr starke Säure und ist daher im Stande, alle Salze mit Ausnahme der Sulfate, der Mehrzahl der Nitrates und einiger Silicate zu Chloriden umzuwandeln und die anderen Säuren in Freiheit zu setzen. Sie besitzt stark oxydirenden Körpern gegenüber reducirende Kraft, so verwandelt sie Manganhyperoxyd in Manganchlorür unter Chlorentwicklung:

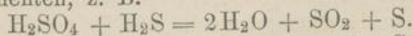


ebenso reducirt sie Uebermangansäure und Chromsäureanhydrid unter Chlorentwicklung. Es ist also stets ihr Wasserstoff, welcher sich mit dem Sauerstoff der anderen Verbindungen vereinigt. Alle Metalle, mit Ausnahme von Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und den Platinmetallen, löst sie mit Leichtigkeit unter Wasserstoffentwicklung zu Chloriden. Oxyde zersetzt sie unter Wasserbildung gleichfalls zu Chloriden.

2) Schwefelsäure. Die Schwefelsäure kann als die stärkste Säure betrachtet werden, d. h. sie hat unter allen Säuren das grösste Bestreben, ihren Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen. Sie ist daher im Stande, die anderen Säuren aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen, sich mit den Salzen, welche die Metallsubstitute anderer Säuren sind, in der Weise umzusetzen, dass sie das Metall derselben ihrem Wasserstoff substituirt, z. B.

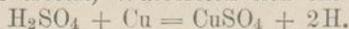


Sie besitzt in concentrirtem Zustande ein grosses Bestreben Wasser anzuziehen und bildet zuweilen dieses Wasser aus seinen Elementen, z. B.

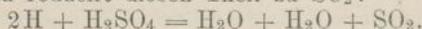


Daher kommt es auch, dass heisse concentrirte Schwefelsäure durch nascirenden Wasserstoff zu Schwefligsäureanhydrid reducirt wird. Die heisse concentrirte Schwefelsäure vermag nämlich viele Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, Silber zu

Sulfaten aufzulösen, dabei müsste, da das Metall den Wasserstoff der Säure ersetzt, Wasserstoff sich entwickeln:

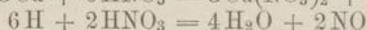
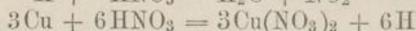
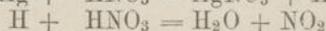
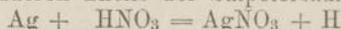


Allein dieser Wasserstoff verbindet sich im Entstehungszustande mit dem Sauerstoff eines anderen Theils der Schwefelsäure und reducirt diesen Theil zu  $\text{SO}_2$ :



Verdünnte Schwefelsäure wird durch nascirenden Wasserstoff nicht reducirt.

3) Salpetersäure. Die Salpetersäure zeichnet sich dadurch aus, dass sie einen Theil ihres Sauerstoffs mit Leichtigkeit an andere Stoffe abzugeben vermag, dass sie also stark oxydirende Kraft besitzt. Dabei verwandelt sie sich in niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs. So oxydirt sie den Phosphor zu Phosphorsäure und in concentrirtem Zustande den Schwefel zu Schwefelsäure, ebenso Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäure. Namentlich oxydirt sie nascirenden Wasserstoff zu Wasser, daher löst sie Metalle stets ohne Wasserstoffentwicklung zu Nitraten auf. Der Wasserstoff, der bei dieser Reaction sich eigentlich entwickeln müsste, verbindet sich im Entstehungsmoment mit dem Sauerstoff eines anderen Theils der Salpetersäure, z. B.



Je nach der Natur des Metalles, je nach der grösseren oder geringeren Affinität desselben zum Salpetersäurerest geht die Reduction der Salpetersäure mehr oder weniger weit.

## 6. Sauerstoffsalze.

Die Darstellung der Metallsubstitute der Säuren, der Salze, kann am leichtesten bewerkstelligt werden durch Aufeinanderwirkung der Säuren und Basen. In den meisten Fällen jedoch geschieht dieselbe nach anderen Methoden. Dabei muss vor Allem daran erinnert werden, dass, wenn zwei Salzlösungen, die verschiedene Metalle und verschiedene

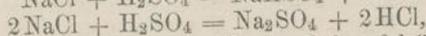
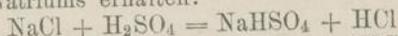
Säurereste enthalten, mit einander vermischet werden, sie stets sich umsetzen und zu zwei neuen Salzen sich umlagern, sobald eins von den beiden neuen Salzen in dem betreffenden Lösungsmittel unlöslich ist. Das Bariumsulfat ist z. B. in Wasser unlöslich, es entsteht daher stets, wenn irgend eine Bariumsalzlösung mit irgend einem löslichen Sulfat zusammentrifft und scheidet sich als Niederschlag aus:



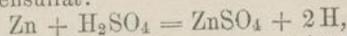
Wir wollen nun die einzelnen Salzreihen betrachten.

1) Schwefelsaure Salze, Sulfate. Die Sulfate werden

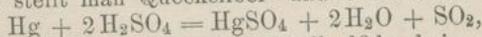
a. durch Einwirkung der Schwefelsäure auf andere Salze der betreffenden Metalle dargestellt. Dabei entsteht in der Kälte das primäre Sulfat, in der Hitze das secundäre oder neutrale. Nach dieser Methode werden die Sulfate des Kaliums und Natriums erhalten:



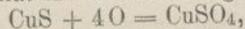
b. durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Metall selbst. Dabei entwickelt sich stets der Wasserstoff der Schwefelsäure als solcher. Auf diese Weise erhält man Zink- und Eisensulfat:



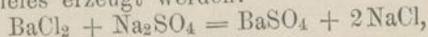
c. durch Einwirkung heisser concentrirter Schwefelsäure auf das Metall. Dabei entwickelt sich kein Wasserstoff, sondern es wird ein anderer Theil der Schwefelsäure durch den nascirenden Wasserstoff zu Schwefligsäureanhydrid reducirt. So stellt man Quecksilber- und Silbersulfat dar:



d. durch Oxydation der Metallsulfide beim mässigen Glühen derselben an der Luft. Auf diese Weise wird Kupfersulfat und Eisensulfat im Grossen dargestellt:

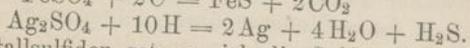
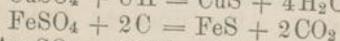
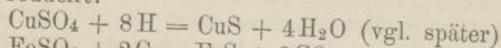


e. durch Wechselwirkung zwischen zwei Metallsalzlösungen, von denen die eine ein Sulfat und die andere ein Salz enthält, dessen Metall ein unlösliches oder schwer lösliches Sulfat bildet. So können die Sulfate der Erdalkalien und des Bleies erzeugt werden:

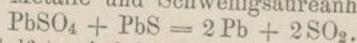


f. durch Neutralisation einer Base mit Schwefelsäure. So werden Ammoniumsulfat und eine Reihe in den Gewerben nicht verwendeter Sulfate erhalten.

Die Sulfate sind im Allgemeinen in der Hitze sehr beständig. Die der Alkalien und alkalischen Erden und des Bleies werden durch hohe Temperatur gar nicht verändert. Die der anderen Metalle jedoch in Schwefligsäureanhydrid, Schwefelsäureanhydrid, Metalloxyde oder Metalle und Sauerstoff selbst zersetzt. Bei der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Metalle ist hierzu Glühhitze erforderlich. Beim Glühen im Wasserstoffstrom oder mit Kohle werden die meisten Sulfate in Sulfide übergeführt, einige wenige zu Metallen reducirt:



Mit Metallsulfiden setzen sich die Sulfate beim Glühen zuweilen in die Metalle und Schwefligsäureanhydrid um:



Die meisten Sulfate sind in Wasser löslich. Unlöslich oder fast unlöslich sind die Sulfate des Bariums, Strontiums, Bleies, schwer löslich die des Calciums und Silbers. Die löslichen werden meist vom Wasser durchaus nicht verändert, nur wenige zerfallen dadurch in basische Sulfate, die sich als unlöslich abscheiden, und in saure, die in Lösung gehen. Die in Wasser unlöslichen neutralen Sulfate sind auch in Säuren unlöslich.

Die Mehrzahl der Sulfate krystallisirt mit Krystallwasser. Wenn wir von den in Wasser unlöslichen Sulfaten ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ), welche kein Krystallwasser enthalten, absehen, so giebt es nur sechs aus ihren Lösungen wasserfrei krystallisirende Sulfate, die des Kaliums ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), Ammoniums ( $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ ), Silbers ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), Quecksilberoxyduls ( $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ), Thalliumoxyduls ( $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ ) und Zinnoxiduls ( $\text{SnSO}_4$ ).

Von den krystallwasserhaltigen krystallisiren  
 mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : Quecksilbersulfat ( $\text{HgSO}_4$ ), Lithiumsulfat ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ );  
 mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ );  
 mit  $4\text{H}_2\text{O}$ : Berylliumsulfat ( $\text{BeSO}_4$ );  
 mit  $5\text{H}_2\text{O}$ : Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ), Mangansulfat ( $\text{MnSO}_4$ );  
 mit  $7\text{H}_2\text{O}$ : Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4$ ), Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4$ ), Ko-

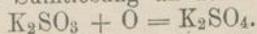
baltsulfat ( $\text{CoSO}_4$ ), Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4$ ), Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4$ ), bei niederer Temperatur Mangansulfat ( $\text{MnSO}_4$ ), endlich Thalliumoxydsulfat ( $\text{Tl}_2[\text{SO}_4]_3$ );  
 mit  $18\text{H}_2\text{O}$ : Ferrisulfat ( $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$ ), Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$ ),  
 Chromsulfat ( $\text{Cr}_2[\text{SO}_4]_3$ ).

Alle wasserhaltigen Sulfate können durch Erhitzen von ihrem Krystallwasser befreit werden, ohne dass sie, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert worden ist, eine innere Zersetzung erleiden.

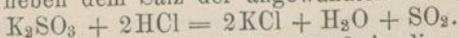
Es erübrigt noch zu erwähnen, dass die Sulfate zuweilen Doppelsalze bilden, von denen wir nur an die Doppelsulfate der Magnesium-Metallgruppe mit den Alkalisulfaten und der Eisengruppe mit denselben Alkalisulfaten (Alaune) hier erinnern wollen.

Von den primären Sulfaten sind nur die der Alkalien überhaupt erwähnenswerth. Die primären Sulfate gehen beim Erhitzen in die secundären über, ferner sind sie alle in Wasser löslich und mit Ausnahme des Natriumsulfats ( $\text{NaHSO}_4$ ), welches mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt, wasserfrei.

2) Schwefligsaure Salze, Sulfite. Die Sulfite entstehen entweder durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Wasser, in welchem eine Basis gelöst oder suspendirt sich befindet, oder durch Wechselersetzung zwischen einem Alkalisulfit und der Salzlösung eines anderen Metalles. Sie gehen sehr leicht durch Oxydation in Sulfate über. Diese Oxydation findet zwar langsam aber sicher statt beim Stehenlassen einer Sulfitlösung an der Luft:



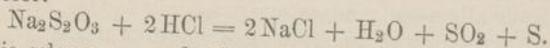
Ferner bei längerem Erhitzen eines Sulfits an der Luft. Dabei jedoch tritt meist schon vor der Oxydation eine partielle Zersetzung des Sulfits in Sulfat und Sulfid ein. Säuren zerlegen leicht die Sulfite, es entsteht stets Schwefligsäureanhydrid neben dem Salz der angewandten Säure:



Die primären Sulfite sind meist wasserfrei, die secundären meist wasserhaltig.

3) Unterschweifligsaure Salze, Hyposulfite. Die Hyposulfite entstehen beim Kochen der Sulfitlösung mit Schwefel oder durch Wechselersetzung. Sie oxydiren sich

in ihrer wässrigen Lösung weniger schnell als die Sulfide, beim Erhitzen des trockenen Salzes jedoch entsteht Sulfat neben Sulfid. Sie werden ebenfalls durch Säuren leicht zersetzt, dabei zerlegt sich die hypothetische unterschweflige Säure,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , in Wasser, Schwefligsäureanhydrid und Schwefel:



Die selensauren und tellursauren Salze verhalten sich wie die schwefelsauren, die selenig- und tellurigsuren Salze wie die schwefligsauren. Wir werden sie hier nicht näher betrachten.

4) Salpetersaure Salze, Nitrate. Die Nitrate werden entweder durch Neutralisation einer Base mit Salpetersäure oder durch Wechselzersetzung dargestellt. In der Hitze werden alle Nitrate zersetzt. Entweder gehen sie unter Verlust eines Sauerstoffatoms in die salpetrigsuren Salze über, wie die Nitrate der Alkalien (mit Ausnahme des Ammoniumnitrats, welches sich in Wasser und Stickstoffoxydul zersetzt), oder in die Metalloxyde unter Entwicklung von Sauerstoff und niederen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, wie die Nitrate aller anderen Metalle, mit Ausnahme derer der edlen Metalle, deren Oxyde zu gleicher Zeit sich in Metall und Sauerstoff zerlegen. Die Nitrate sind mit wenigen Ausnahmen ohne Zersetzung in Wasser löslich, nur die des Wismuths und des Quecksilbers zerlegen sich zum Theil in basische Nitrate, welche sich ausscheiden, während ein anderer Theil in dem durch die frei gewordene Salpetersäure säurehaltigen Wasser sich löst. Die Nitrate der Alkalien (K, Na, Li,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs) krystallisiren wasserfrei, ebenso die des Silbers, Bariums, Bleies, Thalliums; dagegen enthalten folgende Nitrate Krystallwasser, und zwar

2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ : Mercurinitrat,

3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ : Kupferniträt,

4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ : Strontiumniträt,

6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ : Ferroniträt, Manganniträt, Kobaltniträt, Nickelniträt,

8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ : Mercurinitrat,

18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ : Ferrinitrat, Aluminiumniträt, Chromniträt.

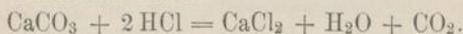
Alle Nitrate wirken in der Hitze stark oxydirend, weil sie für sich allein erhitzt Sauerstoff abgeben und mit anderen Stoffen zusammen erhitzt diesen Sauerstoff *in statu nascente* und bei hoher Temperatur zugleich einwirken lassen können.

5) Salpetrige Salze, Nitrite. Die Nitrite werden entweder durch Erhitzen der Nitrate oder durch Wechselersetzung dargestellt. Sie sind alle in Wasser löslich (Silbernitrit ist schwer löslich), werden durch starke Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in salpetrige Säure und das betreffende Metallsalz umgesetzt, wirken in der Hitze wie die Nitrate oxydirend und gleichen denselben in den meisten Beziehungen.

6) Kohlensäure Salze, Carbonate. Die Carbonate der Alkalien werden in einem eigenthümlichen Process aus den Chloriden dargestellt (Sodaprocess), die der anderen Metalle durch Wechselersetzung zwischen den Alkali-Carbonaten und den Salzlösungen der betreffenden Metalle. Jedoch existiren die Carbonate der Elemente der Eisen-Gruppe nur in der Oxydulstufe, nicht in der Oxydreihe, weil sie bei versuchter Darstellung sofort sich unter Kohlensäureentwicklung in die Hydrate umsetzen, z. B.

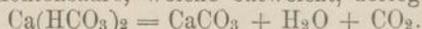


Ferner bilden die meisten Metalle der Magnesiumgruppe unter theilweiser Zersetzung basische Carbonate, von denen nur das Magnesiumcarbonat (die *Magnesia alba*), das Zinkcarbonat und das Kupfercarbonat hier erwähnt sein mögen. Durch stärkere Säuren werden die Carbonate sämmtlich leicht zersetzt. Unter Kohlensäureentwicklung bildet sich stets das betreffende Salz:



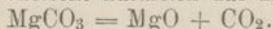
Carbonate werden deshalb an dem Aufbrausen und der starken Gasentwicklung, welche Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure mit ihnen erzeugen, erkannt. Nur die Carbonate der Alkalien sind in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich. Jedoch sind alle in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich, weil sich alsdann die primären Carbonate bilden. Diese Eigenschaft der Carbonate ist von höchster Wichtigkeit, weil all unser Trinkwasser ein wenig Calciumcarbonat enthält und enthalten muss, weil ferner manche Quellen deshalb etwas Eisencarbonat enthalten und als Heilquellen (Stahlwässer) benutzt werden. Die primären Carbonate sind jedoch allesammt nur in der Kälte beständig,

durch Kochen ihrer Lösung werden sie in neutrale Carbonate und Kohlensäure, welche entweicht, zerlegt:



Daher entsteht auch in gewöhnlichem Quellwasser beim Kochen eine Trübung von gefällttem Calciumcarbonat.

In der Glühhitze werden die Carbonate der Alkalien nicht zersetzt, nur die primären Salze gehen in die secundären über. Die Carbonate der alkalischen Erden werden in der Weissgluth zersetzt, Calciumsalz vollständig, Barium- und Strontiumsalz nur theilweise. Unter Entweichen von Kohlensäure entstehen dabei die Oxyde. Dagegen werden die Carbonate der anderen Metalle schon bei mässig hoher Temperatur in Kohlensäure und die Metalloxyde zersetzt. Bei den edlen Metallen, deren Oxyde in Glühhitze nicht bestehen können, entsteht natürlich das Metall selbst:

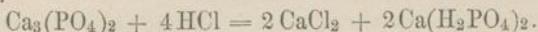


Die Carbonate sind meist wasserfrei. Krystallwasser enthalten: Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ), Kaliumnatriumcarbonat ( $\text{KNaCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ), endlich Kobaltcarbonat ( $\text{CoCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) und Nickelcarbonat ( $\text{NiCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ). Die in Wasser löslichen Carbonate reagiren stark alkalisch. Die in fester Form bekannten primären Carbonate, d. h. die der Alkalien, krystallisiren wasserfrei.

7) Phosphorsaure Salze, Phosphate. Bei den Phosphaten haben wir bekanntlich drei Reihen von Salzen von einander zu unterscheiden, primäre, secundäre und tertiäre. Alle drei werden gewöhnlich auf dem einfachsten Wege, durch Zusammenbringen der betreffenden Base mit Phosphorsäure, oder, sobald das betreffende Phosphat unlöslich ist, durch Wechselersetzung zwischen Natriumphosphat mit einer Salzlösung des betreffenden Metalls dargestellt. Die tertiären Phosphate werden in der Glühhitze durchaus nicht verändert, selbst Silberphosphat erträgt eine sehr hohe Temperatur, ohne sich weiter zu verändern, als dass es schmilzt. Erst in der Weissgluth zersetzt es sich zum Theil in pyrophosphorsaures Silber und metallisches Silber.

Die secundären Phosphate werden durch hohe Temperatur in Pyrophosphate übergeführt und die primären phosphorsauren Salze endlich in metaphosphorsaure. Ferner sind die primären Phosphate sämmtlich in Wasser leicht löslich,

sogar an der Luft zerfliesslich, die secundären und tertiären dagegen sind meist in Wasser unlöslich, nur die Alkaliphosphate sind löslich. Aber auch die in Wasser unlöslichen Phosphate sind in Säuren leicht löslich, zumeist wohl, weil sich neben dem Salz der betreffenden Säure (die Säure muss natürlich so gewählt sein, dass ihr Salz mit dem Metall löslich ist, also nicht Schwefelsäure für Erdalkalien, nicht Salzsäure für Silberphosphat) primäres Phosphat bildet:



Primäres Phosphat bildet sich aber auch, wenn secundäres oder tertiäres Phosphat mit einer Säure versetzt wird, die mit dem Metall ein unlösliches Salz erzeugt, alsdann scheidet sich dies Salz aus, während das primäre Phosphat in der Lösung sich befindet.

Die tertiären Phosphate des Silbers, Calciums, Bariums, Magnesiums, Bleies, Nickels, Kobalts sind wasserfrei, die des Natriums ( $12\text{H}_2\text{O}$ ), des Zinks ( $4\text{H}_2\text{O}$ ), des Kupfers ( $3\text{H}_2\text{O}$ ), Eisens ( $8\text{H}_2\text{O}$ ), Mangans ( $7\text{H}_2\text{O}$ ) und des Aluminiums ( $7\text{H}_2\text{O}$ ) wasserhaltig.

Von secundären Phosphaten erwähnen wir nur die des Natriums ( $12\text{H}_2\text{O}$ ), des Calciums ( $2\text{H}_2\text{O}$ ) und des Magnesiums ( $7\text{H}_2\text{O}$ ) als Krystallwasser enthaltende Verbindungen. Von den primären Phosphaten endlich nur die des Natriums ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und des Calciums ( $\text{H}_2\text{O}$ ) als mit Krystallwasser krystallisirende Salze. Wahrscheinlich sind alle wasserhaltig, bei der Schwierigkeit, sie wegen ihrer grossen Löslichkeit in Wasser in reinem Zustande darzustellen, ist von den meisten der Krystallwassergehalt noch nicht genau bestimmt. Die in Wasser löslichen tertiären Phosphate reagiren stark alkalisch, die secundären sind fast neutral, die primären reagiren sauer.

8) Pyrophosphate. Die Pyrophosphate, von welchen nur secundäre und neutrale Salze bekannt sind, werden fast stets durch Erhitzen von primärem Phosphat auf mässig hohe Temperatur (secundäres Pyrophosphat), oder von secundärem Phosphat zur Rothgluth (neutrales Pyrophosphat) erhalten. Die neutralen Pyrophosphate verhalten sich in Bezug ihrer Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Wasser, ihrer Stabilität in der Glühhitze und ihres allgemeinen chemischen Charakters (Zersetzung und Lösung in Säuren etc.) wie die tertiären Phosphate.

Die in Wasser löslichen Pyrophosphate (die der Alkalien) krystallisiren wasserhaltig, so besitzt Kaliumpyrophosphat  $3\text{H}_2\text{O}$  Natriumpyrophosphat  $10\text{H}_2\text{O}$  und Kalium-Natriumpyrophosphat ( $\text{K}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )  $12\text{H}_2\text{O}$ .

9) Metaphosphate. Unter Metaphosphaten begreift

man eine Klasse von Salzen, die von einer Säure mit der empirischen Zusammensetzung  $\text{HPO}_3$  sich ableitend von einander durchaus verschiedene Glieder bei derselben Zusammensetzung besitzt, und deren Verschiedenheit man der verschiedenen Moleculargrösse der Salze zuschreibt. Sie lassen sich deshalb in ihren Haupteigenschaften (Löslichkeit in Wasser, Krystallwassergehalt etc.) nicht zusammenfassen, da die Metaphosphate desselben Metalles, wie z. B. des Natriums, theils löslich in Wasser, theils unlöslich, theils krystallisirt, theils amorph, theils wasserfrei, theils wasserhaltig auftreten. Sie entstehen alle durch Erhitzen der primären Phosphate auf mehr oder weniger hohe Temperatur.

10) Phosphorigsaure Salze, Phosphite. Die phosphorigsauren Salze, dargestellt durch Neutralisation einer Base mit phosphoriger Säure oder durch Wechselzersetzung zwischen einem phosphorigsauren Salz und der Salzlösung eines anderen Metalles, sind nur als primäre und secundäre Salze bekannt, obwohl die phosphorige Säure ihrer Entstehung nach (durch Zersetzung des Phosphortrichlorids mit Wasser) wohl als dreibasische Säure aufgefasst werden muss. Die primären Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, die secundären verhalten sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser wie die entsprechenden phosphorsauren Salze, d. h. die der Alkalien sind löslich, die der übrigen Metalle unlöslich. Wegen des grossen Bestrebens der phosphorigen Säure, sich höher zu oxydiren und in Phosphorsäure überzugehen, sind auch die Lösungen der phosphorigsauren Salze leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirbar, und die Phosphite der edlen Metalle sind aus diesem Grunde gar nicht bekannt. So entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zu phosphorigsaurem Natrium alsbald ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber. Ebenso werden alle Phosphite beim Glühen an der Luft in Pyrophosphate oxydirt, beim Glühen unter Luftabschluss dagegen werden sie sämmtlich zersetzt in Pyrophosphate und Wasserstoff, welcher entweicht, oder in Pyrophosphate, Phosphormetall und Wasserstoff.

11) Unterphosphorigsaure Salze, Hypophosphite, werden gewöhnlich durch Kochen von Phosphor mit einer starken Basis ( $\text{KHO}$ ,  $\text{NaHO}$ ,  $\text{Ba}(\text{HO})_2$ ) oder durch

Neutralisation der unterphosphorigen Säure mit einer Basis dargestellt, sind fast sämmtlich in Wasser löslich und krystallisiren meist mit Krystallwasser. Sie sind ebenfalls sehr leicht oxydirbar und zersetzen sich alle in der Glühhitze. Bei Luftabschluss geglüht verwandeln sie sich unter Phosphorwasserstoffentwicklung entweder in ein Gemenge von Pyrophosphat und Metaphosphat oder (wie bei Co- und Ni-Salz) in ein Gemenge von Metaphosphat und Phosphormetall.

12) Arsensaure Salze, Arseniate. Die arsensauren Salze verhalten sich im Allgemeinen wie die phosphorsauren. Ihre Darstellung geschieht entweder durch Zusammenbringen der betreffenden Base mit Arsensäure (Darstellungsweise der Alkali-Arseniate) oder durch Wechselzersetzung zwischen einem arsensauren Salz und der Salzlösung eines anderen Metalles. Da auch hier primäre, secundäre und tertiäre Salze zu unterscheiden sind, so ist hervorzuheben, dass die primären Arseniate meist in Wasser löslich sind, die secundären und tertiären dagegen meist unlöslich, nur die der Alkalien sind löslich. In höherer Temperatur bleiben die tertiären Arseniate unverändert, die secundären gehen in pyroarsensaure, die primären in metarsensaure Salze über. Sie unterscheiden sich aber wesentlich von den Phosphaten dadurch, dass sie in hoher Temperatur durch Kohle oder Wasserstoff leicht reducirt werden zu Arseniden oder zu Arsen und Metall. Ebenso werden sie durch nascirenden Wasserstoff bis zu Arsenwasserstoff reducirt.

13) Arsenigsäure Salze, Arsenite. Die Arsenite leiten sich von den beiden in freiem Zustande nicht existirenden Säuren  $H_3AsO_3$  (normale arsenige Säure) und  $HAsO_2$  (metarsenige Säure) her. Ihre Darstellung geschieht entweder durch Versetzen einer Lösung von Arsenigsäureanhydrid mit der Lösung einer Base oder durch Wechselzersetzung. Die Arsenite der Alkalien sind in Wasser löslich, die der anderen Metalle unlöslich, aber diese sind in Säuren löslich. Die Lösungen der Arsenite oxydiren sich allmählig an der Luft zu Arseniaten. Da die arsenige Säure eine sehr schwache Säure ist, werden die meisten Arseniate schon durch Kohlensäure zersetzt, namentlich die Alkali-

Arsenite. Durch Glühen werden sie meist in Arseniate und in Arsen zersetzt. Beim Glühen mit Kohle oder unter Wasserstoff werden sie wie die Arseniate reducirt. Dergleichen verhalten sie sich wie die Arseniate nascirendem Wasserstoff gegenüber. Die löslichen Arsenite reagiren stark alkalisch.

14) Borsäure Salze, Borate. Die borsäuren Salze werden entweder durch Zusammenbringen der Säure mit der Basis oder durch Zusammenschmelzen von Borsäureanhydrid mit dem Carbonat des betreffenden Metalls oder endlich durch Wechselersetzung dargestellt. Jedoch ist mit Sicherheit nur ein Borat bekannt, welches von der Borsäure,  $H_3BO_3$ , sich herleitet, das Magnesiumborat,  $Mg_3(BO_3)_2 + 9H_2O$ . Alle anderen Borate leiten sich von anhydrischen Borsäuren her, entweder von der Metaborsäure,  $HBO_2$ , oder von Säuren, die durch Zusammenkettung verschiedener Borsäuremoleküle entstanden sind, z. B. der Säure  $H_2B_4O_7$  (die in freiem Zustande nicht bekannt ist). Die Borate der Alkalien sind in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich, alle aber sind in Säuren löslich. Die Alkali-Borate krystallisiren stets mit Wassergehalt. Durch Erhitzen werden die Borate nicht zersetzt, sie schmelzen in der Rothgluth zu einer glasartigen, amorphen Masse, die zuweilen schön gefärbt ist (z. B. Kobaltborat blau).

15) Kieselsäure Salze, Silicate. Die Silicate werden meist durch Zusammenschmelzen der Basen oder Carbonate mit Kieselsäureanhydrid dargestellt und sind dann fast stets amorphe, glasartige Massen, die, mit Ausnahme der Alkali Silicate in Wasser unlöslich sind und fast stets durch Säuren unter Kieselsäureabscheidung zersetzt werden. In der Natur kommt eine ausserordentlich grosse Anzahl von Silicaten vor, von denen nur wenige durch Säuren zersetzt, die meisten von denselben gar nicht angegriffen werden. Da jedoch auch die Kieselsäure, wie wir S. 174 kennen gelernt haben, das Bestreben besitzt, sich zu anhydrisiren und so neue Säuren (Polykieselsäuren) zu bilden, so ist es selbstverständlich, dass sehr viele Silicate sich nicht von der Säure  $H_2SiO_3$ , sondern von anderen, z. B.  $H_2Si_2O_5$ ,  $H_2Si_3O_7$  etc. ableiten.

Die in der Natur vorkommenden Silicate sind meist Doppelsalze, ferner fast stets isomorphe Mischungen verschiedener Metallsilicate, z. B. von Ca, Mg, Fe etc. Ebenso sind sie meist wasserfrei, nur einige enthalten Krystallwasser, die man Zeolithe nennt, weil sie unter Aufschäumen (*ζέω*, kochen) beim Erhitzen zu einem Glase schmelzen. Das Aufschäumen wird durch das Entweichen des Krystallwassers bewirkt. Sonst werden die Silicate durch die Hitze nicht zersetzt.

16) Chlorsaure Salze, Chlorate. Die chlorsauren Salze werden mit Ausnahme des Kaliumsalzes durch Neutralisation einer Base mittelst Chlorsäure dargestellt. Sie sind in Wasser leicht löslich und alle in der Hitze unbeständig. Sie entlassen nämlich schon bei mässigem Erhitzen all ihren Sauerstoff, indem sie sich in Chloride verwandeln. Daher wirken sie noch stärker oxydirend als die Nitrate, vermögen leicht brennbare Stoffe, wie Phosphor, Schwefel, Schwefelantimon etc. schon durch Schlag zu entzünden. Die Chlorate der Alkalien sind wasserfrei, die der meisten anderen Metalle wasserhaltig.

Analog den Chloraten verhalten sich die Bromate und Jodate.

17) Unterchlorigsaure Salze, Hypochlorite. Diese Salze sind in reinem Zustande gar nicht bekannt, und man erhält sie nur gemengt mit den Chloriden und in wässriger Lösung durch Einleiten von Chlor in die Hydrate, Oxyde oder Carbonate der Metalle bei Gegenwart von vielem Wasser und in der Kälte. Sie zeichnen sich durch ihre geringe Beständigkeit aus. Schon die Kohlensäure der Luft zersetzt sie in Carbonate und in freie unterchlorige Säure, welche ihrerseits ausserordentlich leicht sich zerlegt und stark oxydirend wirkt. Ihre Wirkung ist ähnlich der des freien Chlors.

18) Chromsaure Salze, Chromate. Die chromsauren Salze werden entweder durch Neutralisation des Chromsäureanhydrids mit einer Basis oder durch Wechselerzersetzung dargestellt. Sie sind alle gelb oder roth gefärbt. Die Chromate der Alkalien, des Calciums und des Magnesiums sind in Wasser leicht löslich, das des Strontiums

schwer löslich und die des Bariums, Bleies, Silbers und Quecksilbers unlöslich. Die Chromate sind meist wasserfrei, nur Calciumchromat krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (wie Gips) und Magnesiumchromat mit  $7\text{H}_2\text{O}$  (wie Bittersalz). Die Chromate sind isomorph den Sulfaten. Zink und Cadmium bilden nur basische Chromate.

Ausser den Chromaten sind die aus diesen leicht zu erhaltenden Pyrochromate (Bichromate), welche den Pyrosulfaten analog zusammengesetzt und isomorph sind, von vielen Metallen bekannt. Sie entstehen fast stets auf Zusatz einer Säure zu einem Carbonat. Sie sind wasserfrei und schliessen sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit den Sulfaten an.

Auch die Chromate besitzen stark oxydirende Eigenschaften, obwohl sie meist durch Hitze allein sich nicht zersetzen. Nur das Ammoniumchromat, welches Chromoxyd neben Stickstoff und Wasser liefert, ferner Quecksilber- und Silberchromat, welche neben den Metallen gleichfalls Chromoxyd liefern, können leicht durch Hitze zerlegt werden.

19) Manganate und Hypermanganate. Die mangansauren Salze sind wegen ihrer grossen Unbeständigkeit wenig gekannt. Ihre Darstellung geschieht durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit dem Nitrat des betreffenden Metalls. Man weiss von ihnen nur, dass sie sich analog den Chromaten verhalten und mit diesen und den Sulfaten isomorph sind. Sie besitzen stark oxydirende Eigenschaften und sind grün gefärbt.

Besser gekannt, weil beständiger, sind die Hypermanganate. Sie werden entweder durch Zersetzung der Manganate durch Kohlensäure oder durch Wechselzersetzung zwischen Kaliumhypermanganat und einem leicht löslichen Salz des anderen Metalls dargestellt. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich (das Silbersalz schwer löslich), krystallisiren wasserfrei, besitzen eine tiefrothe Farbe und sind mit den Hyperchloraten isomorph. Sie zeichnen sich ebenfalls durch ihre stark oxydirenden Eigenschaften aus.

## 7. Sulfide.

Neben den Chlor- und Sauerstoffverbindungen sind die Schwefelverbindungen von hervorragender Bedeutung. Ihre

Darstellung ist mannigfach, gelingt aber fast stets durch directe Vereinigung von Schwefel mit dem anderen Elemente.

Manche Elemente, wie Chlor, Brom, Jod, Phosphor, vereinigen sich mit Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, der Phosphor sogar unter gefährlicher Explosion. Ebenso verbindet sich Eisen in fein vertheiltem Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig mit dem Schwefel. Bei den anderen Elementen ist höhere Temperatur zur Vereinigung erforderlich, die zuweilen erst in der Weissgluth erfolgt. So verwandeln sich Arsen, Antimon, Wismuth, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Zinn und fast alle Metalle beim Zusammenschmelzen mit Schwefel oder beim Glühen in Schwefeldampf in Sulfide. Nur der Stickstoff zeigt auch dem Schwefel gegenüber sein geringes Vereinigungsstreben, er verbindet sich bei keiner Temperatur direct mit Schwefel, und das einzige bekannte Stickstoffsulfid,  $\text{NS}$ , kann nur auf indirectem Wege (durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride des Schwefels) erhalten werden und zersetzt sich schon bei  $160^\circ$  in seine Bestandtheile, in Stickstoff und Schwefel.

Man erhält aber auch die Sulfide dadurch, dass man den Sulfaten durch Reductionsmittel (Kohlenstoff, Wasserstoff) ihren Sauerstoff entzieht. Nach dieser Methode werden die Sulfide der Alkalien und der alkalischen Erden gewöhnlich dargestellt. Man glüht ein Gemenge von Sulfat mit Kohle oder erhitzt das Sulfat im Wasserstoffstrom.

Ferner entstehen die Sulfide durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Hydrate oder die Salze der Metalle. Auf diese Weise (Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Lösung des Hydrats oder des Salzes) stellt man die meisten Metallsulfide dar.

Endlich erhält man die höhere Schwefelungsstufe eines Elements, wenn man eine niedere mit Schwefel zusammenschmelzt, z. B. Arsentrisulfid,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , aus Arsendisulfid,  $\text{As}_2\text{S}_2$ , Zinnsulfid,  $\text{SnS}_2$ , aus Zinnsulfür,  $\text{SnS}$ , Antimonpentasulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , aus Antimontrisulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , etc.

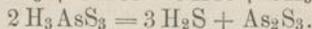
Die Sulfide sind meist in der Hitze, sobald dem Sauerstoff der Luft der Zutritt nicht gestattet ist, beständig, nur wenige zerlegen sich dabei geradeauf in ihre Bestandtheile, z. B. Stickstoffsulfid. Dagegen werden höhere Sulfide durch

starkes Erhitzen in niedere verwandelt, z. B. Eisenbisulfid,  $\text{FeS}_2$ , in Eisensulfid,  $\text{FeS}$ , Antimonpentasulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , in Antimontrisulfid,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  etc. Aber alle Sulfide werden beim Erhitzen an der Luft zersetzt. Es wirkt nämlich der Sauerstoff der Luft oxydirend auf den Schwefel, verbrennt diesen zu Schwefligsäureanhydrid, und das mit Schwefel verbundene Element wird, wenn es bei der hohen Temperatur Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, in das Oxyd übergeführt. Und in der That erhält man mit Ausnahme der Sulfide des Chlors, Broms, Jods, Stickstoffs und derjenigen der edlen Metalle (Quecksilber, Silber, Gold, Platin) bei dieser Operation (dem Rösten) die Sauerstoffverbindungen der Elemente. Manche Sulfide, wie z. B. die des Kohlenstoffs, Siliciums, Phosphors und des Wasserstoffs sind sehr leicht oxydirbar, sie fangen beim Erhitzen Feuer und verbrennen mit blauer Flamme (Farbe der Schwefelflamme) zu Schwefligsäureanhydrid und den Oxyden der betreffenden Elemente.

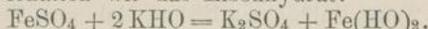
Bei vorsichtigem Glühen an der Luft oxydiren sich viele Metallsulfide zu Sulfaten, z. B. Zinksulfid, Eisensulfid, Kupfersulfid, Bleisulfid, Silbersulfid etc. Die Sulfate entstehen jedoch nur, wenn die Glühhitze nicht zu stark gesteigert worden ist.

Die chemische Aehnlichkeit, welche der Schwefel mit dem Sauerstoff besitzt, lässt es voraussehen, dass die Sulfide sich ähnlich wie die Oxyde verhalten werden, dass also zunächst basische Sulfide und saure Sulfide, entsprechend den Oxyden in engerem Sinne und den Säureanhydriden, existiren werden, dass aber auch den Hydraten entsprechend Sulfhydrate und den Sauerstoffsalzen analog zusammengesetzte Sulfosalze bekannt sein werden. Dabei sei vorausgeschickt, dass nur die Sulfide des Phosphors, Arsens, Antimons, Zinns, Kohlenstoffs, Golds, Platins, Wolframs, Molybdäns und einiger selteneren Elemente Säureanhydriden entsprechen, die Sulfide der anderen Elemente entweder indifferent oder basische Sulfide sind. Ferner sind eigentliche Sulfosäuren (mit Ausnahme der sehr unbeständigen Sulfokohlensäure,  $\text{H}_2\text{CS}_3$ , entsprechend der hypothetischen Kohlenensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), gar nicht bekannt, d. h. Verbindungen zwischen Wasserstoff, Schwefel und einem dritten Element, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist. Bei versuchter Dar-

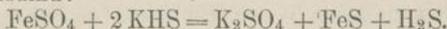
stellung solcher Sulfosäuren (durch Zersetzung ihrer Salze mit einer starken Säure) erhält man stets nur die Zersetzungsproducte derselben, das Sulfid und Schwefelwasserstoff, d. h. es zerlegt sich die Sulfosäure im Entstehungsmoment in ihr Anhydrid:



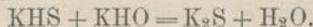
Endlich haben auch die basischen Sulfide kein sehr grosses Bestreben, Sulphydrate zu erzeugen. Sulphydrate sind nur von den Alkalien und alkalischen Erden bekannt, von allen anderen Metallen nur die Sulfide. Daher erhält man das Sulfid eines Metalls stets, wo in analoger Reaction zur Erzeugung des Hydrats das Hydrat wirklich entsteht. Wenn wir z. B. Eisensulfat,  $FeSO_4$ , mit Kaliumhydrat versetzen, so erhalten wir das Eisenhydrat:



Wenn wir dagegen Eisensulfat mit Kaliumsulfhydrat versetzen, so erhalten wir unter Schwefelwasserstoffentwicklung Eisensulfid:



Dieses Streben der Schwefelverbindungen, unter Schwefelwasserstoff-Abspaltung Verbindungen zu liefern, die den Oxyden entsprechen, erstreckt sich aber auch auf die wenigen Metalle, deren Sulphydrate bekannt sind. Wir wissen, wie schwer es gelingt, die Oxyde der Alkalien darzustellen (man kann sie nur durch Zusammenschmelzen der Hydrate mit den Alkalimetallen erhalten, und sie verwandeln sich, indem sie mit ausserordentlicher Begierde die Feuchtigkeit der Luft anziehen, sehr schnell wieder in die Hydrate zurück), dagegen können die Sulphydrate sehr leicht in die Sulfide übergeführt werden, man braucht sie nur mit den Hydraten zusammenzubringen, um augenblicklich die Umsetzung herbeizuführen, z. B.



Die meisten Sulfide, und namentlich die löslichen in wässriger Lösung, aber auch viele in Wasser unlösliche in feuchtem Zustande, besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Bestreben, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und sich in Sulfate zu oxydiren.

Gegen Wasser verhalten sich die Sulfide folgender-

maassen. Die Schwefelverbindungen des Chlors, Broms, Jods, des Phosphors, des Bors, des Siliciums, des Magnesiums und des Aluminiums werden durch Wasser zersetzt. Dabei entsteht bei den drei erstgenannten Sulfiden neben Schwefelsäureanhydrid die Wasserstoffverbindung der Elemente (HCl, HBr, HJ) und freier Schwefel, bei den übrigen entsteht neben Schwefelwasserstoff die Sauerstoffverbindung des Elements. Alle anderen Sulfide werden durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Unter diesen sind in Wasser löslich die Sulfide der Alkalien und der alkalischen Erden, die anderen sind in Wasser unlöslich. Ferner sind alle Sulfosalze in Wasser löslich.

Durch Salzsäure werden in der Kälte schon zersetzt 1) alle in Wasser löslichen Schwefelverbindungen (d. h. sowohl die Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden, als auch die Sulfosalze), 2) die Sulfide des Eisens, Mangans, Zinks, Urans. Die den letzteren so sehr ähnlichen Sulfide des Kobalts und Nickels werden durch verdünnte Salzsäure nicht verändert, jedoch können sie bei Gegenwart freier Salzsäure auf dem gewöhnlichen Wege (Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung der Metallsalze) nicht erhalten werden.

Durch Salpetersäure werden alle Sulfide mit Ausnahme des Quecksilbersulfids leicht zu Nitraten und freiem Schwefel, oder bei Anwendung sehr concentrirter Salpetersäure zu Nitraten und Sulfaten oxydirt.

Alkalisulfide und Sulphydrate vermögen diejenigen Sulfide, welche Säureanhydriden entsprechen, mit Leichtigkeit aufzulösen.

Die Löslichkeit eines Theils der Sulfide in Wasser, die Zersetzbarkeit eines anderen Theils durch Salzsäure, endlich die Löslichkeit eines dritten Theils in Alkalisulfiden giebt, bei der Leichtigkeit, mit welcher die Metallsulfide erhalten werden können, ein vorzügliches Mittel an die Hand, die Metalle von einander zu scheiden und so in einem Gemenge vieler Metalle oder Metallverbindungen die einzelnen Metalle zu erkennen und genau zu bestimmen.

Wir haben nämlich, wenn wir nur die häufiger vorkommenden Metalle berücksichtigen und sie nach dem chemischen Verhalten ihrer Sulfide gruppiren, folgende Gruppen.

1) Metalle, deren Sulfide unlöslich sind in Wasser

und Salzsäure und in Alkalisulfiden: Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Cadmium.

2) Metalle, deren Sulfide unlöslich sind in Wasser und Salzsäure, löslich dagegen in Alkalisulfiden (zu Sulfosalzen): Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin.

3) Metalle, deren Sulfide unlöslich sind in Wasser, löslich dagegen (unter Zersetzung) in Salzsäure, oder bei Gegenwart freier Salzsäure nicht entstehen: Eisen, Mangan, Zink, Kobalt und Nickel.

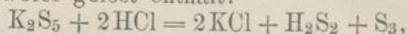
4) Metalle, deren Sulfide in Wasser löslich sind: Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium.

Von den in Wasser löslichen Sulfiden sind aus ihrer wässrigen Lösung krystallisirt zu erhalten nur Kaliumsulfid und Natriumsulfid, alle anderen können daraus nicht wieder unzersetzt in fester Form erhalten werden. Diese beiden Sulfide besitzen Krystallwasser, und zwar Kaliumsulfid,  $5\text{H}_2\text{O}$ , Natriumsulfid,  $9\text{H}_2\text{O}$ . Aber auch das Kaliumsulfhydrat besitzt Krystallwasser, und zwar  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

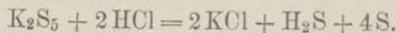
Von den Sulfosalzen sind diejenigen, welche krystallisirt erhalten werden können, meist wasserhaltig; so besitzt Natriumsulfarseniat ( $\text{Na}_3\text{AsS}_4$ )  $7\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , Kaliumsulfantimoniat ( $\text{K}_3\text{SbS}_4$ ),  $4\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ , Natriumsulfantimoniat ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ , Schlipfesches Salz),  $9\text{H}_2\text{O}$  und Natriumsulfostannat, ( $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ )  $2\text{H}_2\text{O}$ .

Mit den Alkalien und den alkalischen Erden vereinigt sich Schwefel in mehr als einem Atom, von jedem dieser Metalle giebt es eine ganze Reihe von Sulfiden, so z. B.  $\text{K}_2\text{S}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_4$  und  $\text{K}_2\text{S}_5$  ausser  $\text{K}_2\text{S}$ , ferner vom Natrium ausser  $\text{Na}_2\text{S}$  noch  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_5$ , ebenso vom Ammonium, Calcium, Barium, Strontium. Alle diese Verbindungen, welche mehr als ein Atom Schwefel im Molecül enthalten, heissen Polysulfide. Sie sind alle gelb bis braun gefärbt und lösen sich in Wasser zu einer gelben bis rothen Flüssigkeit auf. Sie sind schwer in reinem Zustande zu erhalten, meist entstehen bei ihrer Darstellung mehrere Polysulfide neben einander. Sie werden entweder durch Kochen der Sulfide mit Schwefelblumen, oder durch Zusammenschmelzen der Sulfide mit Schwefel dargestellt. Sie bilden sich aber auch beim Kochen der Hydrate dieser

Metalle, oder durch Schmelzen der Hydrate oder Carbonate mit Schwefel. Jedoch erzeugt sich dabei im ersteren Falle zugleich unterschwefligsaures, im zweiten Falle schwefelsaures Salz. Ein solches geschmolzenes Gemenge von Sulfat und Polysulfiden besitzt eine leberbraune Farbe und heisst Schwefelleber. Durch Säuren werden sie alle zersetzt, und zwar entsteht, wenn man die Lösung der Polysulfide in überschüssige Säure giesst, Wasserstoffsupersulfid,  $H_2S_2$ , welches Schwefel gelöst enthält:



wenn man dagegen die Säure in die Lösung der Polysulfide giesst, Schwefelwasserstoff neben freiem Schwefel (*lac sulfuris*):

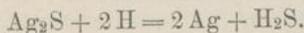


Wir haben oben zwei Methoden zur Darstellung der Sulfide kennen gelernt, welche beide häufig namentlich zur Erzeugung derjenigen Metallsulfide benutzt werden, die in Wasser unlöslich sind. Die eine bestand im Zusammenschmelzen von Schwefel mit dem betreffenden Metall, die andere im Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Metallsalzes. Aber man erhält nicht immer nach beiden Methoden dasselbe Sulfid, und wir können als allgemeine Regel aufstellen, dass man auf dem ersteren Wege das Sulfid krystallisirt, auf dem zweiten amorph erhält. Beide Modificationen unterscheiden sich zuweilen schon im Aeusseren sehr wesentlich von einander. So erhält man durch Zusammenschmelzen von Antimon mit Schwefel eine schwarzgraue, strahlig krystallinische Masse von der Zusammensetzung  $Sb_2S_3$ , ganz identisch in jeder Beziehung mit dem in der Natur vorkommenden Grauspiessglanz. Dagegen erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Antimonchlorid Antimonsulfid von derselben Zusammensetzung zwar, aber als rothes amorphes Pulver. Allein dies rothe Pulver schmilzt beim Erhitzen zu einer schwarzgrauen Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt und nun ebenfalls identisch ist mit dem Grauspiessglanz. So erhält man ferner durch Erwärmen von Quecksilber mit Schwefel eine schöne, rothe, strahlig krystallinische Masse,  $HgS$ , den künstlichen Zinnober, dagegen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Quecksilber-

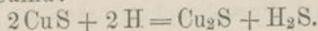
salzlösung ein sammetschwarzes, amorphes Pulver von derselben Zusammensetzung. Man hat also zu unterscheiden die Sulfide, welche auf trockenem Wege dargestellt worden sind (durch Zusammenschmelzen), von denjenigen, welche auf nassem Wege erhalten worden sind (durch Fällern mit Schwefelwasserstoff).

Die meisten Metalle kommen in der Natur als Sulfide vor und werden im Grossen aus diesen gewonnen. Alle natürlichen Sulfide sind krystallisirt, sie sind wahrscheinlich auf trockenem Wege entstanden. Die Metallgewinnung aus ihnen beruht darauf, dass sie an der Luft erhitzt sich in die Oxyde umwandeln, während Schwefligsäureanhydrid entweicht, und dass dann die Oxyde durch Kohle zu Metallen reducirt werden.

Die Sulfide werden in nur sehr wenigen Fällen durch Glühen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt, wie z. B. Silbersulfid:

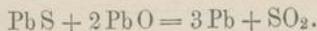


Die meisten werden dadurch gar nicht verändert. Nur wenn ein Metall mehrere Sulfide bildet, entsteht stets dabei das niedrigste Sulfid:

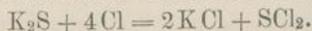


Ebenso ist Kohle nur in wenigen Fällen im Stande, unter Bildung von Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ) das Metall aus seinem Sulfid zu reduciren.

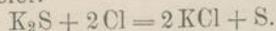
Dagegen wird zuweilen durch Zusammenschmelzen eines Sulfids mit dem Oxyd desselben Metalls unter Schwefligsäureanhydridbildung das Metall aus beiden Verbindungen reducirt:



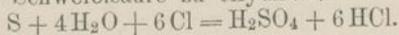
Trockenes Chlor wirkt in der Hitze auf viele Sulfide derart ein, dass sich das Metallchlorid neben Chlorschwefel bildet:



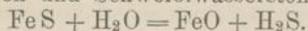
Dagegen oxydirt feuchtes Chlor das Sulfid zu Chlorid und freiem Schwefel:



Bei lang dauernder Einwirkung vermag das Chlor den Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren:



In der Glühhitze zersetzt endlich das Wasser die meisten Sulfide zu Oxyden und Schwefelwasserstoff:



Es erübrigt jetzt nur noch, da das Verhalten der Selenide und Telluride ganz analog dem der Sulfide ist und nicht erst ausgeführt zu werden braucht, über die Phosphide einige Bemerkungen zu machen.

### 8. Phosphide.

Die Phosphorverbindungen der meisten Metalloide (Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel etc.) haben wir bereits besprochen, hier seien nur die hervorragendsten Eigenschaften der Metallphosphide erwähnt. Sie werden durch Erhitzen der Metalle im Phosphordampf, oder in unreinem Zustande durch Erhitzen der Oxyde im Phosphordampf dargestellt.

Sie sind meist krystallinische, in Wasser unlösliche, zuweilen durch Wasser, fast stets durch Säuren unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzbare Körper. Bei Luftabschluss erhitzt werden sie nicht verändert, dagegen werden sie sehr leicht durch Erhitzen an der Luft oxydirt, entweder zu Phosphor und Pyrophosphat, oder zu Metalloxyd und entweichendem Phosphorsäureanhydrid.

---

## Register.

- Abtreiben des Silbers 277.  
Achat 175.  
Acidum chloro-nitrosum 124.  
Acidum hydrochloratum 63.  
Acidum muriaticum 63.  
Acidum nitricum 122.  
Acidum nitricum fumans 123.  
Acidum phosphoricum 134.  
Acidum sulfuricum 102.  
Acidum sulfuricum crudum 102.  
Acidum sulfuricum fumans 103.  
Activer Sauerstoff 77.  
Aequivalenz 27.  
Aethiops mineralis 273.  
Aethiops per se 268.  
Aetzkali 199.  
Aetznatron 211.  
Affinität 21.  
Aggregatzustände 40.  
Alabaster 235.  
Alaun 304.  
Alaun, cubischer 305.  
Alaun, gebrannter 305.  
Alaune 303.  
Alaunschiefer 304.  
Alaunstein 304.  
Algarothpulver 145.  
Alkalische Wässer 85.  
Alumen 304.  
Alumen ustum 305.  
Alumina hydrata 302.  
Aluminium 300.  
Aluminiumbronze 307.  
Aluminiumchlorid 301.  
Aluminiumfluorid 301.  
Aluminiumhydrat 302.  
Aluminium-Natriumchlorid 301.  
Aluminium-Natriumfluorid 301.  
Aluminiumoxyd 302.  
Aluminiumsilicate 305.  
Aluminiumsulfat 303.  
Amalgame 274.  
Amethyst 175.  
Ammoniak 114.  
Ammonium 115. 225.  
Ammoniumalaun 305.  
Ammoniumamalgam 225.  
Ammoniumbichromat 313.  
Ammoniumbromid 226.  
Ammoniumcarbonat 227.  
Ammonium carbonicum 227.  
Ammonium carbonicum pyro-  
oleosum 228.  
Ammonium chloratum 225.  
Ammoniumchlorid 225.  
Ammoniumfluorid 226.  
Ammoniumhydrat 226.  
Ammoniumjodid 226.  
Ammonium-Iridiumchlorid 340.  
Ammonium - Magnesiumphosphat  
247.  
Ammonium-Magnesiumsulfat 246  
Ammoniumnitrat 227.  
Ammoniumnitrit 227.  
Ammoniumphosphat 228.  
Ammonium phosphoricum 228.  
Ammonium-Platinchlorid 336.  
Ammonium-Platincyranür 337.  
Ammoniumsulfat 226.  
Ammoniumsulfhydrat 228.  
Ammoniumsulfid 228.  
Ammoniumverbindungen 225.  
Analyse 3.  
Anatas 182.  
Anhydrit 235.  
Anthracit 160.  
Antichlor 214.  
Antimon 143.  
Antimonflecken 145.  
Antimonium crudum 145.  
Antimonoxyd 146.  
Antimonoxysulfid 148.  
Antimonpentachlorid 145.  
Antimonpentasulfid 148.  
Antimonsäure 147.  
Antimonsäureanhydrid 147.  
Antimonsaures Antimonoxyd 147.  
Antimonsaures Natrium 217.  
Antimonsulfat 147.  
Antimontribromid 146.  
Antimontrichlorid 145.  
Antimontrijodid 146.  
Antimontrisulfid 148.  
Antimonwasserstoff 144.  
Antimonyl 147.  
Antimonylsulfat 147.  
Antimonzinner 148.  
Apatit 125. 236.

- Aqua chlori 60.  
 Aquamarin 253.  
 Aqua regia 124.  
 Aragonit 237.  
 Argentan 327.  
 Argentum foliatum 278.  
 Argentum nitricum 280.  
 Arsen 137.  
 Arsenbisulfid 141.  
 Arsenbromid 139.  
 Arsenchlorid 139.  
 Arseneisen 137.  
 Arsenflecken 138.  
 Arseniate 381.  
 Arsensäureanhydrid 139.  
 Arsensäure Salze 381.  
 Arsensäures Kupfer 265.  
 Arsensäures Silber 281.  
 Arsenikalkies 137.  
 Arsenikblüthe 137.  
 Arsenicknickel 326.  
 Arsenite 381.  
 Arsenjodid 139.  
 Arsenkies 137. 284.  
 Arsenpentasulfid 142.  
 Arsensäure 140.  
 Arsensäureanhydrid 141.  
 Arsensäure Salze 381.  
 Arsensaures Ammonium-Magnesium 247.  
 Arsensaures Kalium 205.  
 Arsensaures Magnesium 247.  
 Arsensaures Natrium 216.  
 Arsensaures Silber 281.  
 Arsen Spiegel 138.  
 Arsentrisulfid 141.  
 Arsenwasserstoff 138.  
     — fester 138.  
 Atmosphäre 111.  
 Atome 20.  
 Atombindende Kraft 21.  
 Auripigment 141.  
 Barium 241.  
 Bariumcarbonat 242.  
 Barium chloratum 241.  
 Bariumchlorid 241.  
 Bariumchromat 313.  
 Bariumhydrat 241.  
 Bariumnitrat 242.  
 Bariumoxyd 241.  
 Barium-Platincyannür 337.  
 Bariumsulfat 241.  
 Bariumsuperoxyd 241.  
 Bergkrystall 174.  
 Berliner Blau 292.  
 Beryll 253.  
 Beryllium 253.  
 Berylliumchlorid 253.  
 Berylliumhydrat 254.  
 Berylliumoxyd 254.  
 Berylliumsulfat 254.  
 Bessemer Stahl 287.  
 Bismuthum subnitricum 153.  
 Bittererde 245.  
 Bittersalz 245.  
 Bitterwässer 85.  
 Blanc fix 242.  
 Blausäure 170.  
 Blei 254.  
 Bleiasche 255.  
 Bleibaum 255.  
 Bleicarbonat 257.  
 Bleichkalk 234.  
 Bleichlorid 255.  
 Bleichromat 313.  
 Bleiglätte 256.  
 Bleiglanz 258.  
 Bleihydrat 256.  
 Bleijodid 256.  
 Bleikammerkrystalle 121.  
 Bleikammern 101.  
 Bleimolybdat 344.  
 Bleinitrat 257.  
 Bleioxyd 256.  
 Bleisulfat 257.  
 Bleisulfid 258.  
 Bleisuperoxyd 256.  
 Bleivitriol 257.  
 Bleiweiss 257.  
 Blutkohle 160.  
 Blutlaugensalz, gelbes 291.  
     — rothes 293.  
 Blutstein 293.  
 Bor 155.  
 Boracit 155.  
 Borate 382.  
 Borax 217.  
 Boraxglas 217.  
 Borbromid 156.  
 Borchlorid 155.  
 Borfluorid 156.

- Borfluorkalium 198.  
 Borfluorwasserstoffsäure 156.  
 Boronatrocalcit 155.  
 Borsäure 156.  
 Borsäureanhydrid 157.  
 Borsäure Salze 382.  
 Borsäures Kalium 205.  
 Borsäures Natrium 217.  
 Borsäurewässer 85.  
 Borstickstoff 157.  
 Brauneisenstein 294.  
 Braunit 318.  
 Braunkohle 160.  
 Braunstein 319.  
 Brom 65.  
 Bromantimon 146.  
 Bromarsen 139.  
 Brombor 156.  
 Bromcalcium 232.  
 Bromhydrat 65.  
 Bromide 364.  
 Bromkalium 197.  
 Bromnatrium 211.  
 Bromphosphor 130.  
 Bromsäure 91.  
 Bromsaures Kalium 201.  
 Bromschwefel 97.  
 Bromselen 107.  
 Bromsilber 279.  
 Bromsilicium 172.  
 Bromstickstoff 117.  
 Bromwasser 65.  
 Bromwässer 85.  
 Bromwasserstoffsäure 66.  
 Bromwismuth 152.  
 Bromzinn 179.  
 Bronze 266.  
 Brookit 182.  
 Brunnenwasser 84.  
 Buntkupfererz 260. 284.  
 Butyrum Antimonii 145.  
 Butyrum Stanni 178.  
  
 Cadmium 251.  
 Cadmiumhydrat 252.  
 Cadmiumoxyd 252.  
 Cadmiumsulfat 252.  
 Cadmiumsulfid 252.  
 Cadmium sulfuricum 252.  
 Cäsium 222.  
 Calcaria carbonica 237.  
 Calcaria chlorata 234.  
 Calcaria phosphorica 237.  
 Calcaria sulfurica usta 235.  
 Calcaria usta 232.  
 Calcium 231.  
 Calciumcarbonat 237.  
 Calciumchlorid 231.  
 Calciumfluorid 232.  
 Calciumhydrat 233.  
 Calciumnitrat 236.  
 Calciumoxyd 232.  
 Calciumphosphat 236.  
 Calciumsilicat 238.  
 Calciumsulfat 235.  
 Calciumsulfhydrat 239.  
 Calciumsulfid 239.  
 Calciumsulfid 236.  
 Calciumsuperoxyd 233.  
 Calomel 269.  
 Carbonate 377.  
 Carneol 175.  
 Cassius' Purpur 333.  
 Cement 233. 306.  
 Cementstahl 287.  
 Cer 334.  
 Cerit 334.  
 Cerussa 257.  
 Chalcedon 175.  
 Chamäleon minerale 320.  
 Chamotte 306.  
 Chemische Harmonica 58.  
 Chemische Umsetzungen 38.  
 Chemische Verwandtschaft 36.  
 Chilisalpeter 214.  
 Chlor 59.  
 Chloraluminium 301.  
 Chlorammonium 225.  
 Chlorantimon 145.  
 Chlorarsen 139.  
 Chlorate 383.  
 Chlorbarium 241.  
 Chlorberyllium 253.  
 Chlorblei 255.  
 Chlorbor 155.  
 Chlorbrom 67.  
 Chlorcalcium 231.  
 Chlorchrom 309.  
 Chlorchromsäure 314.  
 Chlorchromsaures Kalium 314.  
 Chloreisen 290.  
 Chlorgold 331.

- Chlorhydrat 61.  
 Chloride, Darstellung der 358.  
   — Eigenschaften der 361.  
 Chlorige Säure 90.  
 Chlorindium 329.  
 Chlorjod, einfach 70.  
   — dreifach 70.  
 Chloriridium 340.  
 Chlorite 382.  
 Chlorkalium 197.  
 Chlorkalk 234.  
 Chlorknallgas 61.  
 Chlorkobalt 323.  
 Chlorkupfer 261. 262.  
 Chlorlithium 221.  
 Chlormagnesium 244.  
 Chlormangan 317.  
 Chlormolybdän 344.  
 Chlornatrium 209.  
 Chlornickel 327.  
 Chlorniob 151.  
 Chlorosmium 342.  
 Chlorpalladium 339.  
 Chlorphosphor 129.  
 Chlorplatin 336.  
 Chlorquecksilber 269. 270.  
 Chlorrhodium 341.  
 Chlorruthenium 342.  
 Chlorsäure 90.  
 Chlorsaure Salze 383.  
 Chlorsaures Kalium 200.  
 Chlorsaures Natrium 211.  
 Chlorschwefel 97.  
 Chlorselen 107.  
 Chlorsilber 278.  
 Chlorsilicium 171.  
 Chlorstickstoff 117.  
 Chlorstrontium 240.  
 Chlortantal 151.  
 Chlortellur 108.  
 Chlorthallium 330.  
 Chlorthionyl 100.  
 Chlorthorium 183.  
 Chlortitan 182.  
 Chloruran 347.  
 Chlorvanadin 149.  
 Chlorwasser 60.  
 Chlorwasserstoffsäure 62.  
 Chlorwismuth 152.  
 Chlorwolfram 346.  
 Chlorzink 249.  
 Chlorzinn 178.  
 Chlorzirkon 182.  
 Chrom 308.  
 Chromalaun 311.  
 Chromate 383.  
 Chromchlorid 309.  
 Chromchlorür 309.  
 Chromeisenstein 308.  
 Chromgelb 313.  
 Chromhydrat 310.  
 Chromicyankalium 310.  
 Chromoxychlorid 310.  
 Chromoxyd 310.  
 Chromoxydulhydrat 310.  
 Chromoxydulsulfat 311.  
 Chromroth 313.  
 Chromsäure 311.  
 Chromsäureanhydrid 311.  
 Chromsaares Ammonium 313.  
 Chromsaares Barium 313.  
 Chromsaares Blei 313.  
 Chromsaares Kalium, gelbes 312.  
   — rothes 312.  
 Chromsaares Magnesium 313.  
 Chromsaares Silber 313.  
 Chromsulfat 311.  
 Chromzinnober 313.  
 Chrysopras 175.  
 Citrin 175.  
 Classification der Elemente 52.  
 Coaks 160.  
 Cölestin 240.  
 Cuprammoniumsulfat 264.  
 Cuprihydrat 263.  
 Cuprohydrat 262.  
 Cuprum sulfuricum 263.  
 Cuprum sulfuricum ammoniatum  
   264.  
 Cyaneisen 290.  
 Cyankalium 199.  
 Cyankobalt 323.  
 Cyannickel 327.  
 Cyanplatin 336.  
 Cyansäure 170.  
 Cyansilber 280.  
 Cyanwasserstoffsäure 170.  
 Datolith 155.  
 Dialysator 173.  
 Dialyse 173.  
 Diamant 158.

- Diamantbor 155.  
 Diaspor 302.  
 Didym 334.  
 Dikieselsäure 174.  
 Dithionsäure 105.  
 Dolomit 243.  
 Dornstein 210.  
 Drummond's Kalklicht 59.  
 Düsen 285.  
  
 Eau de Javelle 201.  
 Eisen 283.  
 Eisen, Passivität des 289.  
 Eisen, pyrophorisches 288.  
 Eisenalaun 296.  
 Eisenammoniumalaun 296.  
 Eisenammoniumsulfat 295.  
 Eisenbisulfid 298.  
 Eisencarbonat 296.  
 Eisenchlorid 290.  
 Eisenchlorür 290.  
 Eisencyanid 290.  
 Eisencyankalium 291.  
 Eisencyanür 290.  
 Eisenglanz 293.  
 Eisenjodür 290.  
 Eisenjodürjodid 198.  
 Eisenkaliumalaun 296.  
 Eisennatriumalaun 296.  
 Eisenoxyd 293.  
 Eisenoxydhydrat 294.  
 Eisenoxydul 293.  
 Eisenoxydulhydrat 293.  
 Eisenoxyduloxyd 294.  
 Eisensaures Kalium 298.  
 Eisensulfat 294.  
 Eisensulfid 297.  
 Eisenvitriol 294.  
 Elemente 3.  
 Elemente, Anordnung der 352.  
 Elemente, Darstellung der 351.  
 Elemente, Spectrum der 356.  
 Entkohlung 256.  
 Erbium 334.  
  
 Fahlerz 260. 276.  
 Fayence 306.  
 Feldspath 300.  
 Ferricyankalium 293.  
 Ferricyanwasserstoffsäure 293.  
 Ferrihydrat 294.  
 Ferriphosphat 297.  
 Ferripyrophosphat 297.  
 Ferrisilicat 297.  
 Ferrisulfat 296.  
 Ferrocarbonat 296.  
 Ferrocyankalium 291.  
 Ferrocyan-eisen 292.  
 Ferrocyan-kupfer 292.  
 Ferrocyanwasserstoffsäure 292.  
 Ferrohydrat 293.  
 Ferrophosphat 297.  
 Ferrosilicat 297.  
 Ferrosulfat 294.  
 Ferrum chloratum 290.  
 Ferrumhydrogenio reductum 288  
 Ferrum jodatum 290.  
 Ferrum oxydatum fuscum 294.  
 Ferrum phosphoricum 297.  
 Ferrum pulveratum 289.  
 Ferrum pyrophosphoricum 297.  
 Ferrum sesquichloratum 290.  
 Ferrum sulfuricum 294.  
 Feuerstein 175.  
 Flamme 167.  
 Fliegenstein 137.  
 Flores sulfuris 93.  
 Fluor 70.  
 Fluoraluminium 301.  
 Fluorbor 156.  
 Fluorcalcium 232.  
 Fluoride 364.  
 Fluorkalium 198.  
 Fluornatrium 211.  
 Fluorsilber 280.  
 Fluorsilicium 172.  
 Fluorwasserstoffsäure 71.  
 Flusssäure 71.  
 Flusspath 231.  
 Flusswasser 84.  
 Fraueis 235.  
 Frischprocess 287.  
  
 Gadolinit 334.  
 Gallium 329.  
 Galliumalaun 329.  
 Galliumchlorid 329.  
 Galliumsulfat 329.  
 Galmei 250.  
 Garkupfer 260.  
 Gaskalk 239.  
 Gaskohle 160.

- Gelbbleierz 254. 344.  
 Gestell 285.  
 Gicht 285.  
 Giftkammern 139.  
 Gips 235.  
 Gipsstein 235.  
 Glanzkobalt 137. 322.  
 Glas 238.  
 Glaskopf, rother 293.  
 Glätte 256.  
 Glaubersalz 212.  
 Glimmer 300.  
 Glockenmetall 266.  
 Gold 330.  
 Goldchlorid 331.  
 Goldchlorosäure 331.  
 Goldchlorür 331.  
 Goldchlorürchlorid 331.  
 Goldhydrat 332.  
 Goldnatriumchlorid 332.  
 Goldoxyd 332.  
 Goldoxydul 332.  
 Goldsäure 332.  
 Goldsaures Kalium 332.  
 Goldsaures Magnesium 332.  
 Goldschwefel 148.  
 Goldsulfid 332.  
 Gradiren 210.  
 Gradirhäuser 210.  
 Granit 176.  
 Graphit 159.  
 Graphitsäuren 159.  
 Grauspiessglanzerz 143.  
 Grünbleierz 254.  
 Grünspahn 260.  
 Gusseisen 285.  
  
 Haarkies 326.  
 Haarsalz 302.  
 Halogene 73.  
 Hammerschlag 288.  
 Hartblei 258.  
 Hartes Wasser 84.  
 Hausmannit 319.  
 Hepar sulfuris 207.  
 Hirschhornsalz 227.  
 Hochofen 285.  
 Höllestein 278.  
 Holzkohle 159.  
 Hornquecksilber 267.  
 Hornsilber 278.  
  
 Hydrargyllit 302.  
 Hydrargyrum bichloratum corrosivum 270.  
 Hydrarg. bijodatun rubrum 271.  
 Hydrarg. chloratum mite 269.  
 Hydrarg. jodatun flavum 271.  
 Hydrarg. nitricum oxydulatum 272.  
 Hydrarg. oxydatum 272.  
 Hydrarg. oxydatum rubrum 272.  
 Hydrarg. oxydatum via humida paratum 272.  
 Hydrarg. praecipitatum album 271.  
 Hydrarg. sulfuratum nigrum 273.  
 Hydrarg. sulfuratum rubrum 273.  
 Hydrate 369.  
 Hydrogenium 55.  
 Hydroschweflige Säure 98.  
 Hydroschwefligsaures Natrium 213.  
 Hydroxylamin 117.  
 Hypermanganate 384.  
 Hypophosphite 380.  
 Hyposulfite 375.  
  
 Indium 329.  
 Indiumammoniumalaun 329.  
 Indiumchlorid 329.  
 Indiumhydrat 329.  
 Indiumnitrat 329.  
 Indiumoxyd 329.  
 Infusorienerde 175.  
 Iridium 340.  
 Iridiumchlorid 340.  
 Iridiumchlorür 340.  
 Iridiumhexachlorid 340.  
 Iridiummohr 340.  
 Iridiumoxyd 341.  
 Iridiumoxydul 340.  
 Iridiumsesquioxid 340.  
 Isländischer Doppelspath 237.  
  
 Jod 67.  
 Jodantimon 146.  
 Jodarsen 139.  
 Jodblei 256.  
 Jodcalcium 232.  
 Jodeisen 290.  
 Jodide 364.  
 Jodkalium 197.  
 Jodkupfer 262.  
 Jodnatrium 211.  
 Jodpalladium 339.

- Jodphosphor 130.  
 Jodquecksilber 271.  
 Jodsäure 91.  
 Jodsäureanhydrid 91.  
 Jodsaures Kalium 201.  
 Jodsaures Natrium 211.  
 Jodschwefel 97.  
 Jodsilber 279.  
 Jodsilicium 172.  
 Jodstickstoff 117.  
 Jodwasser 85.  
 Jodwasserstoffsäure 69.  
 Jodwismuth 152.  
 Jodzinn 179.
- Kali** 199.  
 Kali bicarbonicum 206.  
 Kali carbonicum 205.  
 Kali causticum 199.  
 Kali chloricum 200.  
 Kali hypermanganicum 321.  
 Kalilauge 200.  
 Kali nitricum 203.  
 Kali sulfuricum 202.  
 Kalium 195.  
 Kaliumaluminat 307.  
 Kaliumaluminiumalaun 304.  
 Kaliumamid 208.  
 Kaliumammoniumsulfat 226.  
 Kaliumantimoniat 205.  
 Kaliumarseniat 205.  
 Kaliumbichromat 312.  
 Kaliumbimolybdat 344.  
 Kaliumbromat 201.  
 Kalium bromatum 197.  
 Kaliumbromid 197.  
 Kaliumcarbonat, neutrales 205.  
 — saures 206.  
 Kaliumchlorat 200.  
 Kalium chloratum 197.  
 Kaliumchlorid 197.  
 Kaliumchromat 312.  
 Kaliumchromsulfat 311.  
 Kalium cyanatum 199.  
 Kaliumcyanid 199.  
 Kaliumeisencyanür 291.  
 Kalium ferrocyanatum 291.  
 Kaliumfluorid 198.  
 Kaliumheptamolybdat 344.  
 Kaliumhydrat 199.  
 Kaliumhyperchlorat 201.  
 Kaliumhypochlorit 201.  
 Kaliumjodat 201.  
 Kalium jodatum 197.  
 Kaliumjodid 197.  
 Kaliumiridiumchlorid 340.  
 Kaliumiridiumcyanid 340.  
 Kaliummagnesiumsulfat 246.  
 Kaliummanganat 320.  
 Kaliummolybdat 344.  
 Kaliumnatriumcarbonat 220.  
 Kaliumnatriumsulfat 213.  
 Kaliumnitrat 203.  
 Kaliumnitrit 204.  
 Kaliumosmiumcyanür 342.  
 Kaliumoxyd 199.  
 Kaliumpentasulfid 207.  
 Kaliumphosphat 205.  
 Kaliumplatinchlorid 336.  
 Kaliumplatincyänür 337.  
 Kaliumpolysulfide 207.  
 Kaliumpyrochromat 312.  
 Kaliumrhodiumcyanid 341.  
 Kaliumrutheniumcyanür 343.  
 Kaliumsilicat 206.  
 Kaliumstannat 206.  
 Kaliumsulfantimoniat 208.  
 Kaliumsulfarseniat 208.  
 Kaliumsulfat 202.  
 Kaliumsulfhydrat 207.  
 Kaliumsulfid 207.  
 Kaliumsulfit 203.  
 Kaliumsulfostannat 208.  
 Kalium sulfuratum 207.  
 Kaliumtetrasulfid 207.  
 Kaliumtetroxyd 199.  
 Kaliumtrijodid 198.  
 Kaliumtrimolybdat 344.  
 Kaliumtrisulfid 207.  
 Kaliumuranat 347.  
 Kaliumwasserglas 206.  
 Kalk 232.  
 Kalk, hydraulischer 233. 306.  
 Kalkschwefelleber 239.  
 Kalksinter 237.  
 Kalkspath 237.  
 Kalkstein 237.  
 Kalktuff 237.  
 Kalkwasser 233.  
 Kältemischung 81.  
 Kanonenmetall 266.  
 Kaolin 305.

- Karnallit 197.  
 Kermes minerale 148.  
 Kienruss 160.  
 Kiesel 170.  
 Kieselfluorkalium 198.  
 Kieselfluorwasserstoffsäure 172.  
 Kieselguhr 175.  
 Kieselsäure 172.  
 Kieselsäureanhydrid 174.  
 Kieselsaure Salze 382.  
 Kieselsaures Aluminium 305.  
 Kieselsaures Calcium 238.  
 Kieselsaures Eisen 297.  
 Kieselsaures Kalium 206.  
 Kieselsaures Kobalt 324.  
 Kieselsaures Natrium 220.  
 Kieselsaures Uranyl 348.  
 Kieselsinter 175.  
 Kieselwolframsäuren 346.  
 Kieselzinkerz 248.  
 Kieserit 246.  
 Knallgas 58.  
 Knallgold 332.  
 Knallsilber 282.  
 Knochenkohle 160.  
 Kobalt 322.  
 Kobaltchlorür 323.  
 Kobaltcyanür 323.  
 Kobalhydrat 324.  
 Kobaltcyankalium 323.  
 Kobaltcyanwasserstoffsäure 323.  
 Kobaltoxyd 324.  
 Kobaltoxydhydrat 324.  
 Kobaltoxydul 323.  
 Kobaltoxydulhydrat 324.  
 Kobaltsilicat 324.  
 Kobaltspeise 324.  
 Kobaltsulfat 324.  
 Kobaltsulfid 325.  
 Kobaltultramarin 325.  
 Kochsalz 209.  
 Kohleneisen 298.  
 Kohlenoxyd 164.  
 Kohlenoxysulfid 169.  
 Kohlensäure 161.  
 Kohlensäureanhydrid 161.  
 Kohlensaure Salze 377.  
 Kohlensaures Ammonium 227.  
 Kohlensaures Barium 242.  
 Kohlensaures Blei 257.  
 Kohlensaures Calcium 237.  
 Kohlensaures Eisen 296.  
 Kohlensaures Kalium 205.  
 Kohlensaures Kupfer 264.  
 Kohlensaures Lithium 222.  
 Kohlensaures Magnesium 245.  
 Kohlensaures Mangan 320.  
 Kohlensaures Natrium 218.  
 Kohlensaures Strontium 240.  
 Kohlensaures Thallium 330.  
 Kohlensaures Zink 250.  
 Kohlenstoff 158.  
 Königswasser 124.  
 Korund 300.  
 Kreide 237.  
 Kryolith 301.  
 Krystallsysteme 42.  
 Krystallwasser 83.  
 Kupfer 260.  
 Kupfercarbonat 264.  
 Kupferchlorid 262.  
 Kupferchlorür 261.  
 Kupferglanz 265.  
 Kupferjodür 262.  
 Kupferkies 260.  
 Kupferlasur 265.  
 Kupfernickel 137. 326.  
 Kupfernitrat 264.  
 Kupferoxyd 262.  
 Kupferoxydul 262.  
 Kupferoxydhydrat 263.  
 Kupferoxydulhydrat 262.  
 Kupferstein 260.  
 Kupfersulfat 263.  
 Kupfersulfid 265.  
 Kupfersulfür 265.  
 Kupfervitriol 263.  
 Kupferwasserstoff 265.  
 Lac sulfuris 94. 239.  
 Lanthan 334.  
 Lapis causticus 200.  
 Lapis infernalis 280.  
 Lapis lazuli 306.  
 Lasurstein 306.  
 Legirung 187.  
 Lepidolith 221.  
 Lettermetall 258.  
 Limatura ferri 289.  
 Liquor ammonii caustici 115.  
 Liquor stibii chlorati 145.  
 Lithargyrum 256.

- Lithionglimmer 221.  
 Lithium 221.  
 Lithiumcarbonat 222.  
 Lithium carbonicum 222.  
 Lithiumchlorid 221.  
 Lithiumphosphat 222.  
 Lustgas 119.  
 Luteokobaltchlorid 325.
- Magisterium Bismuthi 153.  
 Magnesia 245.  
 Magnesia alba 245.  
 Magnesia sulfurica 245.  
 Magnesia usta 245.  
 Magnesit 243.  
 Magnesium 243.  
 Magnesiumaluminat 307.  
 Magnesium - Ammoniumphosphat 247.  
 Magnesiumcarbonat 245.  
 Magnesiumchlorid 244.  
 Magnesiumchromat 313.  
 Magnesiumhydrat 245.  
 Magnesiumoxyd 245.  
 Magnesiumphosphat 247.  
 Magnesiumsulfat 245.  
 Magneteisenstein 294.  
 Magnus' grünes Salz 337.  
 Malachit 264.  
 Mangan 316.  
 Manganalaune 320.  
 Manganate 384.  
 Manganblende 321.  
 Mangancarbonat 320.  
 Manganchlorid 317.  
 Manganchlorür 317.  
 Manganicyankalium 318.  
 Manganhydrat 318.  
 Manganosulfat 319.  
 Manganoxyd 318.  
 Manganoxydhydrat 318.  
 Manganoxydul 318.  
 Manganoxydulhydrat 318.  
 Manganoxyduloxyd 319.  
 Manganspath 320.  
 Mangansaures Kalium 320.  
 Mangansulfid 321.
- Mangansuperoxyd 319.  
 Manganum hyperoxydatum 319.  
 Marienglas 235.  
 Markassit 298.  
 Marmor 237.  
 Massicot 256.  
 Mauersalpeter 236.  
 Meerschaum 243.  
 Meerwasser 85.  
 Meiler 159.  
 Mennige 256.  
 Mercuriammoniumchlorid 270.  
 Mercuridiammoniumchlorid 271.  
 Mercurinitrat 273.  
 Mercurisulfat 273.  
 Mercurius dulcis 269.  
 Mercurius praecipitatus albus 271  
 Mercurius praecipitatus ruber per se 272.  
 Mercuroammoniumchlorid 270.  
 Mercuronitrat 272.  
 Messing 266.  
 Metalle 185.  
 Metalloide 55.  
 Metantimonsäure 147.  
 Metantimonsaures Kalium 205.  
 Metaphosphate 379.  
 Metaphosphorsäure 135.  
 Metaphosphorsaures Kalium 205.  
 Metaphosphorsaures Natrium 216  
 Metaphosphorsaures Silber 281.  
 Metarsensäure 141.  
 Metawolframsäure 346.  
 Metazinnsäure 179.  
 Mineralwasser 85.  
 Minium 256.  
 Moirée métallique 177.  
 Molecül und Atom 17.  
 Moleculargewicht 19.  
 Molybdän 344.  
 Molybdändioxyd 344.  
 Molybdändisulfid 345.  
 Molybdänglanz 345.  
 Molybdänphosphorsäure 345.  
 Molybdänsäure 344.  
 Molybdänsäureanhydrid 345.  
 Molybdäntrisulfid 345.  
 Morion 175.  
 Mörtel 293.  
 Multiple Proportionen 36.  
 Musivgold 180.

- Natrium 208.  
 Natriumalaun 305.  
 Natriumaluminat 307.  
 Natriumammoniumphosphat 228.  
 Natriumammoniumsulfat 226.  
 Natriumbimolybdat 344.  
 Natriumbromid 211.  
 Natriumcarbonat 218.  
 Natrium chloratum 209.  
 Natriumchlorid 209.  
 Natriumfluorid 211.  
 Natriumgoldchlorid 332.  
 Natriumheptamolybdat 344.  
 Natriumjodid 211.  
 Natriumhydrat 211.  
 Natriumhyposulfit 213.  
 Natriummetaphosphat 216.  
 Natriummolybdat 344.  
 Natriumnitrat 214.  
 Natriumphosphat 214.  
 Natriumpyrophosphat 216.  
 Natriumsesquicarbonat 219.  
 Natriumsilicat 220.  
 Natriumstannat 180. 220.  
 Natriumsulfantimoniat 221.  
 Natriumsulfarseniats 221.  
 Natriumsulfat 212.  
 Natriumsulfhydrat 211.  
 Natriumsulfid 221.  
 Natriumsulfit 213.  
 Natriumsulfostannat 221.  
 Natriumtrimolybdat 344.  
 Natronlaug 211.  
 Natronwasserglas 220.  
 Natrum bicarbonicum 219.  
 Natrum carbonicum 218.  
 Natrum nitricum 214.  
 Natrum phosphoricum 215.  
 Natrum pyrophosphoricum 216.  
 Natrum subsulfurosum 213.  
 Natrum sulfuricum 212.  
 Natrum sulfurosum 213.  
 Neusilber 327.  
 Nickel 326.  
 Nickelchlorür 327.  
 Nickelenyanür 327.  
 Nickelglanz 326.  
 Nickelhydrat 327.  
 Nickeloxyd 327.  
 Nickeloxydul 327.  
 Nickelsulfat 327.  
 Nickelsulfid 327.  
 Niederschlagarbeit 254.  
 Niob 151.  
 Niobchlorid 151.  
 Niobdioxyd 151.  
 Nioboxychlorid 151.  
 Nioboxydul 151.  
 Niobsäureanhydrid 151.  
 Nitrate 376.  
 Nitrite 376.  
 Nitrogenium 110.  
 Nitrogruppe 121.  
 Nomenclatur 46.  
 Nordhäuser Vitriolöl 103.  
 Opal 175.  
 Osmium 341.  
 Osmiumchlorid 342.  
 Osmiumchlorür 342.  
 Osmiumhexachlorid 342.  
 Osmium-Iridium 341.  
 Osmiumoxyd 342.  
 Osmiumoxydul 342.  
 Osmiumsäure 342.  
 Osmiumsäures Kalium 342.  
 Osmiumsesequioxyd 342.  
 Oxydation 76.  
 Oxyde 76. 365.  
 Oxydule 76.  
 Oxygenium 73.  
 Ozon 77.  
 Palladium 338.  
 Palladiumchlorid 339.  
 Palladiumchlorür 339.  
 Palladiumjodür 339.  
 Palladiumnitrat 339.  
 Palladiumoxyd 339.  
 Palladiumoxydul 339.  
 Palladiumsulfat 339.  
 Pattinsoniren 277.  
 Periodisches System 354.  
 Permanentweiss 242.  
 Perowskit 182.  
 Pharmakolith 137.  
 Phosphate 378.  
 Phosphide 392.  
 Phosphite 380.  
 Phosphoniumjodid 129.  
 Phosphor 125.  
 Phosphor, rother 127.  
 Phosphorchlorobromid 130.

- Phosphordijodid 130.  
 Phosphoreisen 298.  
 Phosphorige Säure 133.  
 Phosphorigsäureanhydrid 134.  
 Phosphorigsaure Salze 380.  
 Phosphorit 236.  
 Phosphormolybdänsäure 345.  
 Phosphoroxobromid 130.  
 Phosphoroxochlorid 130.  
 Phosphorpentabromid 130.  
 Phosphorpentachlorid 129.  
 Phosphorpentasulfid 136.  
 Phosphorsalz 228.  
 Phosphorsäure 134.  
 Phosphorsäureanhydrid 136.  
 Phosphorsaure Salze 378.  
 Phosphorsaures Ammonium 228.  
 Phosphorsaures Ammonium-Magnesium 247.  
 Phosphorsaures Calcium 236.  
 Phosphorsaures Eisen 297.  
 Phosphorsaures Kalium 205.  
 Phosphorsaures Lithium 222.  
 Phosphorsaures Magnesium 247.  
 Phosphorsaures Magnesium-Ammonium 247.  
 Phosphorsaures Natrium 214.  
 Phosphorsaures Natrium-Ammonium 228.  
 Phosphorsaures Silber 281.  
 Phosphorsaures Uranyl 348.  
 Phosphortribromid 130.  
 Phosphortrichlorid 129.  
 Phosphortrijodid 130.  
 Phosphortrisulfid 136.  
 Phosphorwasserstoff, fester 129.  
 Phosphorwasserstoff, flüssiger 129.  
 Phosphorwasserstoff, gasförmiger 127.  
 Phosphorwolframsäure 346.  
 Pinksalz 179.  
 Platin 334.  
 Platinchlorid 336.  
 Platinchlorosäure 336.  
 Platinchlorür 336.  
 Platincyänür 336.  
 Platindiamidochlorid 338.  
 Platindiamidochlorür 337.  
 Platinhydrat 337.  
 Platinmetalle 335.  
 Platinmohr 335.  
 Platinschwamm 336.  
 Platinsulfat 337.  
 Platinsulfid 337.  
 Platintetramidochlorid 338.  
 Platintetramidochlorür 337.  
 Polykieselsäuren 174.  
 Polysulfide 389.  
 Porzellan 306.  
 Porzellanthon 306.  
 Pottasche 205.  
 Präcipitat, rother 272.  
 Präcipitat, weisser, schmelzbarer 271.  
 Präcipitat, weisser, unschmelzbarer 271.  
 Präparirsalz 180. 221.  
 Psilomelan 316.  
 Puddelprocess 287.  
 Purpureokobaltchlorid 325.  
 Pyroantimonsäure 147.  
 Pyroantimonsaures Kalium 205.  
 Pyroarsensäure 141.  
 Pyroarsensaures Natrium 217.  
 Pyrolusit 319.  
 Pyrophosphate 379.  
 Pyrophosphorsäure 135.  
 Pyrophosphorsaures Calcium 237.  
 Pyrophosphorsaures Eisen 297.  
 Pyrophosphorsaures Kalium 205.  
 Pyrophosphorsaures Natrium 216.  
 Pyrophosphorsaures Silber 281.  
 Pyroschwefelsäure 103.  
 Pyroschwefelsäurechlorid 104.  
 Pyroschwefelsaures Kalium 203.  
 Quarz 174.  
 Quecksilber 267.  
 Quecksilberchlorid 270.  
 Quecksilberchlorür 269.  
 Quecksilberjodid 271.  
 Quecksilberjodür 271.  
 Quecksilberoxyd 272.  
 Quecksilberoxydul 271.  
 Quecksilberoxydulnitrat 272.  
 Quecksilbersalbe 268.  
 Quecksilbersulfid 273.  
 Quecksilbersulfür 273.  
 Quellwasser 84.  
 Raseneisenstein 283.  
 Rast 285.

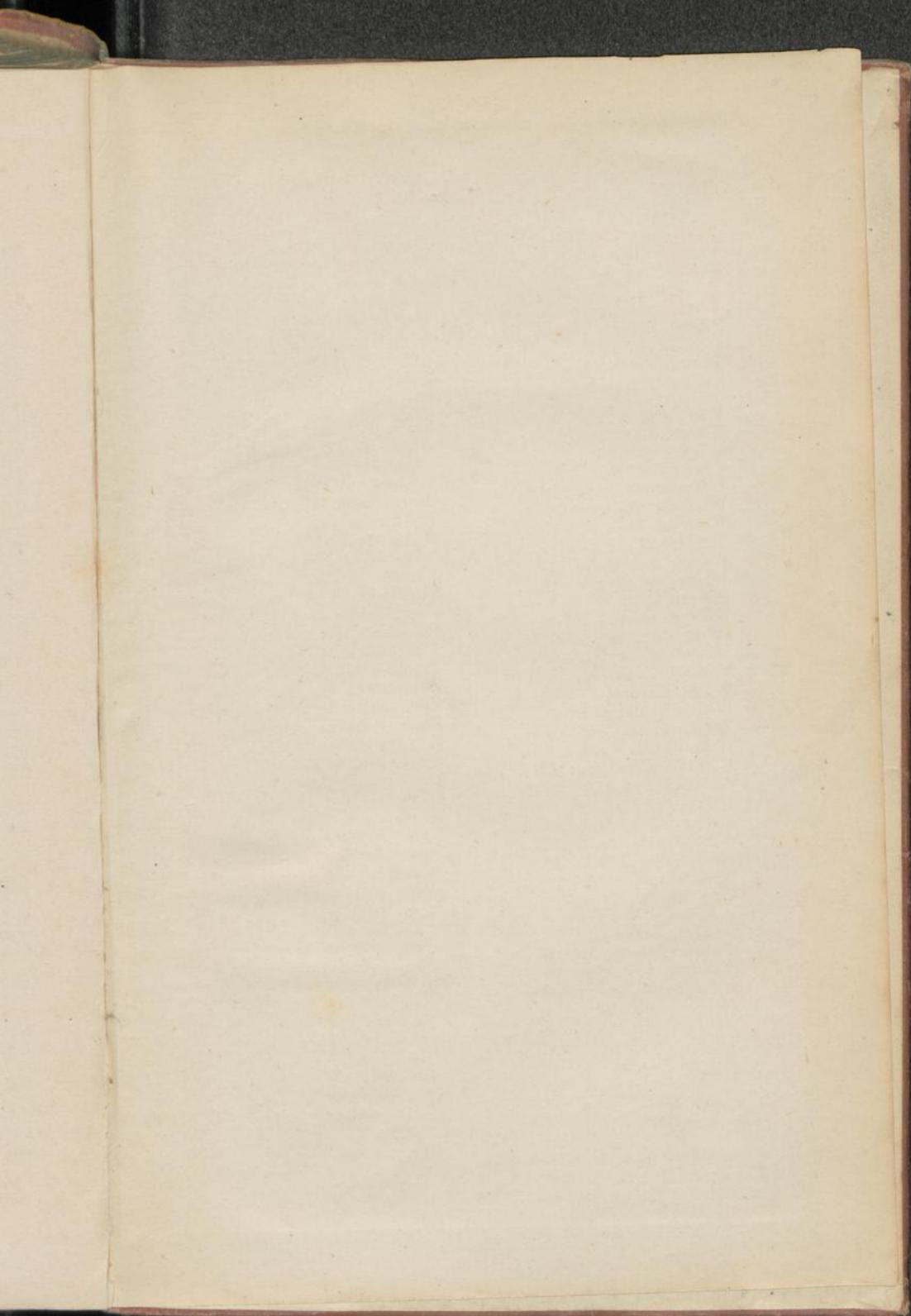
- Rauchtogas 175.  
 Realgar 141.  
 Reduction 76.  
 Regenwasser 84.  
 Reisblei 159.  
 Reiset's Base 337.  
 Rhodium 341.  
 Rhodiumhexachlorid 341.  
 Rhodiumoxyd 341.  
 Rhodiumoxydul 341.  
 Rhodiumsesquioxid 341.  
 Rhusma 239.  
 Roheisen 285.  
 Rohschwefel 93.  
 Rosekobaltchlorid 325.  
 Rosekobaltnitrat 325.  
 Rosekobaltsulfat 325.  
 Rothbleierz 254. 313.  
 Rotheisenstein 293.  
 Rothgiltigerz 276.  
 Rothkupfererz 262.  
 Rothspießglanz 148.  
 Rubidium 222.  
 Rubin 302.  
 Ruthenium 342.  
 Rutheniumchlorid 343.  
 Rutheniumchlorür 342.  
 Rutheniumhexachlorid 342.  
 Rutheniumoxyd 343.  
 Rutheniumoxydul 343.  
 Rutheniumsäure 343.  
 Rutheniumsäures Kalium 343.  
 Rutheniumsesequioxid 343.  
 Rutil 182.  
 Safflor 324.  
 Sal cornu cervi 227.  
 Salmiak 225.  
 Salmiakgeist 115.  
 Sal microcosmicum 228.  
 Salpeter 203.  
 Salpetersäure 122. 372.  
 Salpetersäure, rothe, rauchende 123.  
 Salpetersäureanhydrid 124.  
 Salpetersäure Salze 376.  
 Salpetersäures Ammonium 227.  
 Salpetersäures Barium 242.  
 Salpetersäures Blei 257.  
 Salpetersäures Calcium 236.  
 Salpetersäures Indium 329.  
 Salpetersäures Kalium 203.  
 Salpetersäures Kupfer 264.  
 Salpetersäures Natrium 214.  
 Salpetersäures Palladium 339.  
 Salpetersäures Quecksilber 272.  
 Salpetersäures Silber 280.  
 Salpetersäures Strontium 240.  
 Salpetersäures Uranyl 348.  
 Salpetersäures Wismuth 153.  
 Salpetrige Säure 121.  
 Salpetrigsäureanhydrid 122.  
 Salpetrigsäure Salze 376.  
 Salpetrigsäures Ammonium 227.  
 Salpetrigsäures Kalium 204.  
 Salpetrigsäures Natrium 214.  
 Salpetrigsäures Silber 281.  
 Salzbilder 73.  
 Salzgärten 210.  
 Salzsäure 62. 371.  
 Salzsoole 210.  
 Saphir 302.  
 Sassolin 157.  
 Säuerlinge 85.  
 Säuerlinge, Alkalische 164.  
 Säuerlinge, Eisen- 164.  
 Säuerlinge, Salinische 164.  
 Säuren 369.  
 Sauerstoff 73.  
 Sauerstoffsalze 372.  
 Schacht 285.  
 Scheelbleierz 345.  
 Scheelit 345.  
 Scheelsches Grün 265.  
 Scheidewasser 124.  
 Scherbenkobalt 137.  
 Schlacke 285.  
 Schlipfesches Salz 221.  
 Schmiedeeisen 287.  
 Schneewasser 84.  
 Schnellloth 258.  
 Schrifterz 330.  
 Schwarzkupfer 260.  
 Schwefel 92.  
 Schwefelammonium 228.  
 Schwefelantimon 148.  
 Schwefelarsen 141.  
 Schwefelblei 258.  
 Schwefelblumen 93.  
 Schwefelbor 157.  
 Schwefelcadmium 252.  
 Schwefelcalcium 239.

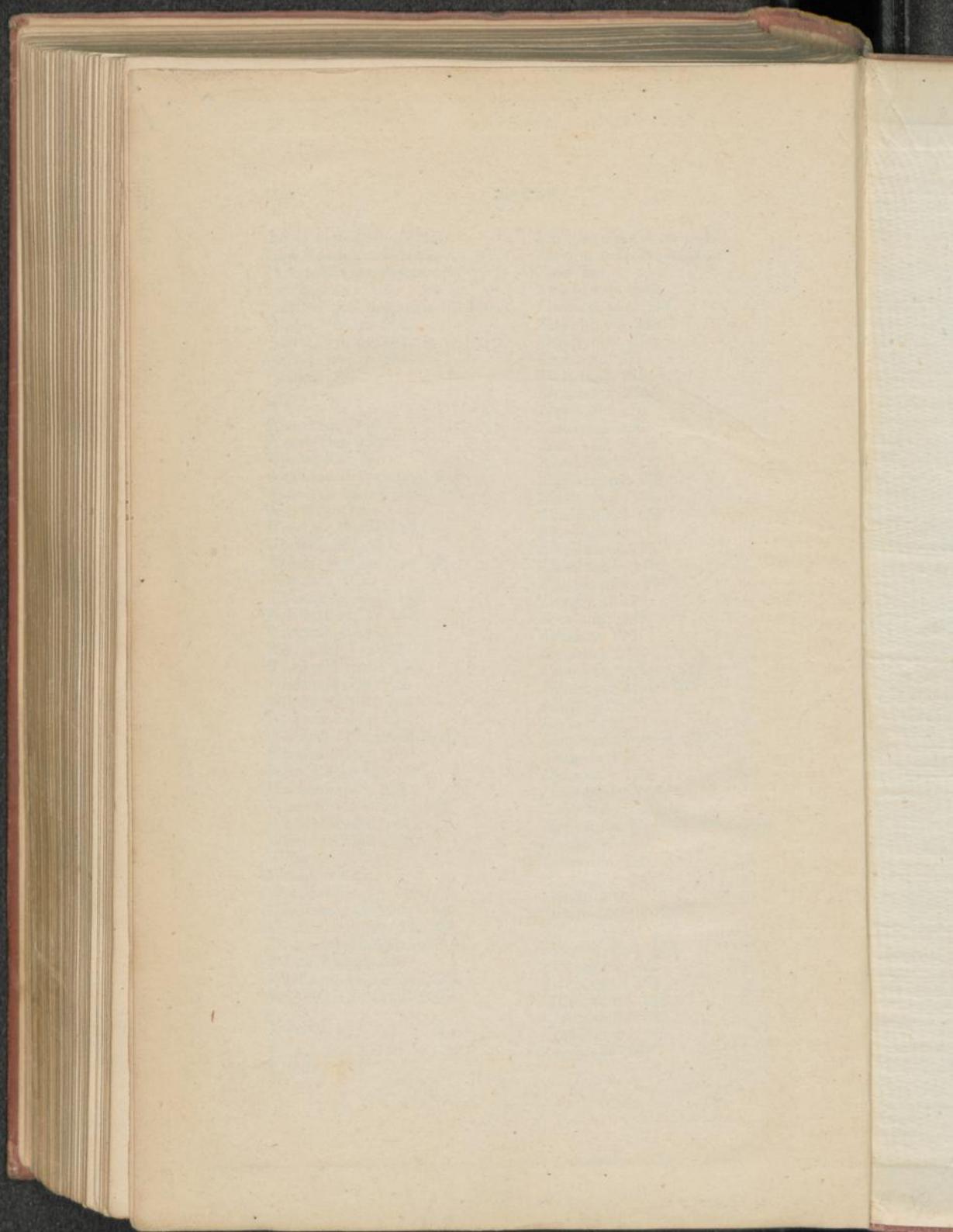
- Schwefelchlorid 97.  
 Schwefelchlorür 97.  
 Schwefeleisen, einfach 297.  
 Schwefeleisen, zweifach 298.  
 Schwefelgold 332.  
 Schwefeljodür 97.  
 Schwefelkalium 207.  
 Schwefelkies 298.  
 Schwefelkobalt 325.  
 Schwefelkohlenstoff 169.  
 Schwefelkupfer 265.  
 Schwefelleber 207.  
 Schwefelmangan 321.  
 Schwefelmilch 94.  
 Schwefelmolybdän 345.  
 Schwefelnatrium 221.  
 Schwefelnickel 327.  
 Schwefelphosphor 136.  
 Schwefelplatin 337.  
 Schwefelquecksilber 273.  
 Schwefelsäure 100. 371.  
 Schwefelsäureanhydrid 104.  
 Schwefelsäure, destillirte 102.  
 Schwefelsäure, englische 102.  
 Schwefelsäure, rauchende 103.  
 Schwefelsaure Salze 373.  
 Schwefelsaures Aluminium 302.  
 Schwefelsaures Ammonium 226.  
 Schwefelsaures Antimon 146.  
 Schwefelsaures Barium 241.  
 Schwefelsaures Beryllium 254.  
 Schwefelsaures Blei 257.  
 Schwefelsaures Cadmium 252.  
 Schwefelsaures Calcium 235.  
 Schwefelsaures Chrom 311.  
 Schwefelsaures Eisenoxyd 296.  
 Schwefelsaures Eisenoxydul 294.  
 Schwefelsaures Gallium 329.  
 Schwefelsaures Indium 329.  
 Schwefelsaures Kalium 202.  
 Schwefelsaures Kobalt 324.  
 Schwefelsaures Kupfer 263.  
 Schwefelsaures Magnesium 245.  
 Schwefelsaures Mangan 319.  
 Schwefelsaures Natrium 212.  
 Schwefelsaures Nickel 327.  
 Schwefelsaures Palladium 339.  
 Schwefelsaures Platin 337.  
 Schwefelsaures Quecksilber 273.  
 Schwefelsaures Silber 280.  
 Schwefelsaures Strontium 240.  
 Schwefelsaures Thallium 330.  
 Schwefelsaures Thor 183.  
 Schwefelsaures Titan 182.  
 Schwefelsaures Uranyl 348.  
 Schwefelsaures Wismuth 153.  
 Schwefelsaures Zink 250.  
 Schwefelsaures Zinn 180.  
 Schwefelsaures Zirkon 183.  
 Schwefelsilber 281.  
 Schwefelsilicium 176.  
 Schwefelstickstoff 385.  
 Schwefeltetrachlorid 97.  
 Schwefelthallium 330.  
 Schwefeluran 348.  
 Schwefelwasser 85.  
 Schwefelwasserstoff 95.  
 Schwefelwasserstoffwasser 96.  
 Schwefelwismuth 153.  
 Schwefelzink 250.  
 Schwefelzinn, einfach 180.  
 Schwefelzinn, zweifach 180.  
 Schweflige Säure 99.  
 Schwefligsäureanhydrid 99.  
 Schwefligsaure Salze 375.  
 Schwefligsaures Calcium 236.  
 Schwefligsaures Kalium 203.  
 Schwefligsaures Natrium 213.  
 Schwerspath 241.  
 Selen 106.  
 Selenbromür 107.  
 Selenchlorür 107.  
 Selenige Säure 107.  
 Selenigsäureanhydrid 107.  
 Selensäure 107.  
 Selentetrachlorid 107.  
 Selenwasserstoff 107.  
 Senarmontit 146.  
 Silber 276.  
 Silberbromid 279.  
 Silberchlorid 278.  
 Silberchromat 313.  
 Silbercyanid 280.  
 Silberfluorid 280.  
 Silberjodid 279.  
 Silberglanz 281.  
 Silberhydrat 280.  
 Silberkupferglanz 276.  
 Silbernitrat 280.  
 Silberoxyd 280.  
 Silbersulfat 280.  
 Silbersulfid 280.

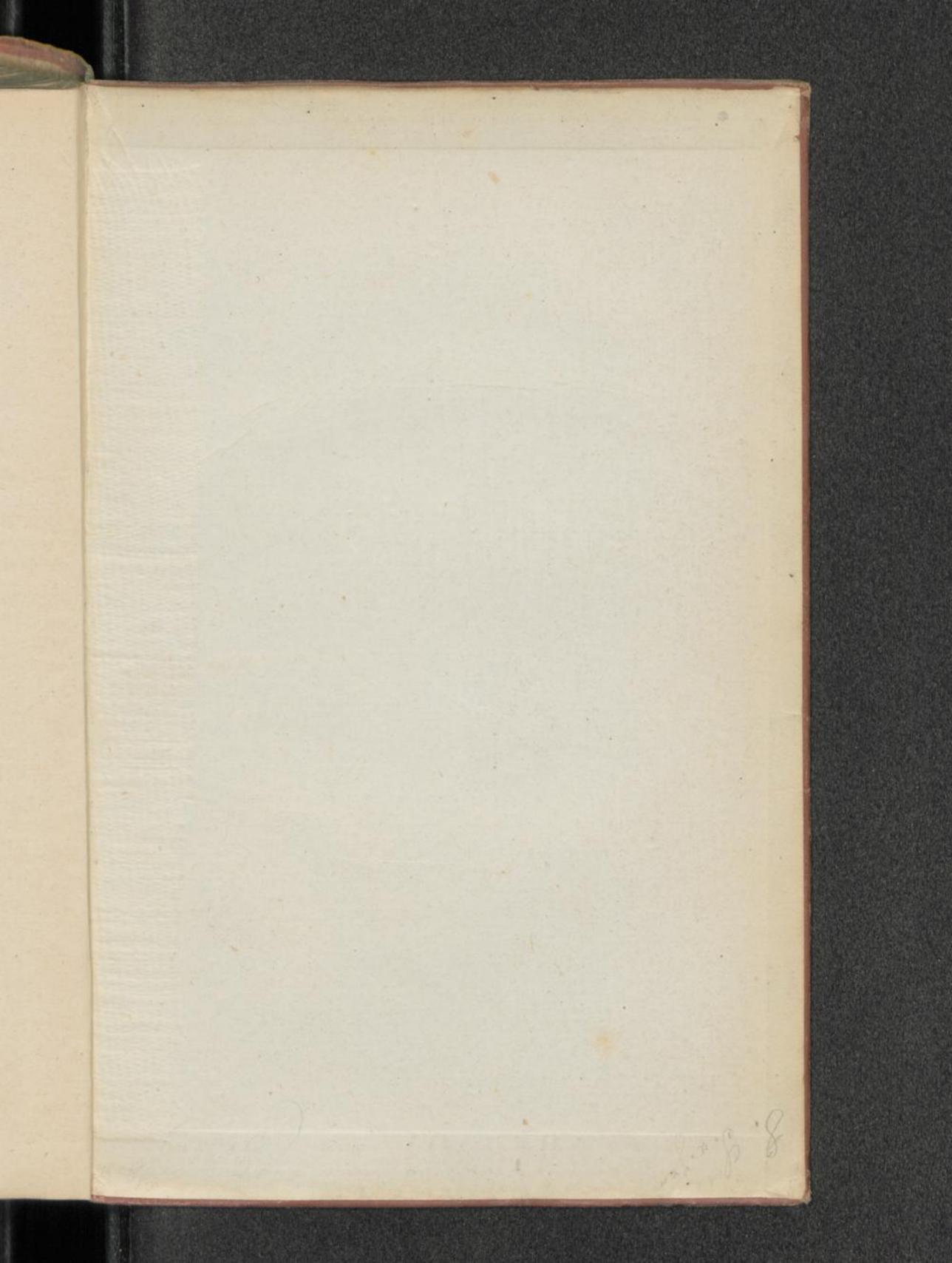
- Silbersuperoxyd 280.  
 Silicate 382.  
 Silicium 170.  
 Siliciumbromid 172.  
 Siliciumbromoform 172.  
 Siliciumchlorid 171.  
 Siliciumchloroform 172.  
 Siliciumfluorid 172.  
 Siliciumjodid 172.  
 Siliciumjodoform 172.  
 Siliciumwasserstoff 171.  
 Smalte 324.  
 Smaragd 253.  
 Smirgel 302.  
 Soda 218.  
 Soolwässer 85.  
 Spatheisenstein 296.  
 Spezifische Wärme 33.  
 Speckstein 243.  
 Spectralanalyse 222.  
 Spectrum 223.  
 Speiskobalt 137. 322.  
 Spiegeleisen 286.  
 Spiegelmetall 266.  
 Spinell 307.  
 Spiritus fumans Libavii 178.  
 Spratzen des Silbers 278.  
 Sprudelstein 237.  
 Stahl 287.  
 Stahl, Anlaufen des 288.  
 —, Anlassen des 288.  
 —, Löschen des 287.  
 Stahlwässer 85.  
 Stalaktit 237.  
 Stangenschwefel 93.  
 Stannichlorid 178.  
 Stannisulfat 180.  
 Stannoehlorid 178.  
 Stannohydrat 179.  
 Stannum chloratum 178.  
 Status nascens 62.  
 Steinkohle 160.  
 Steinsalz 209.  
 Stibium 143.  
 Stickstoff 110.  
 Stickstoffdioxyd 120.  
 Stickstoffkalium 208.  
 Stickstoffoxyd 120.  
 Stickstoffoxydul 119.  
 Stickstofftitan 182.  
 Strontianit 240.  
 Strontium 240.  
 Strontiumcarbonat 240.  
 Strontiumchlorid 240.  
 Strontiumhydrat 240.  
 Strontiumnitrat 240.  
 Strontiumoxyd 240.  
 Strontiumsulfat 240.  
 Stuck 236.  
 Sublimat 270.  
 Suboxyde 76.  
 Sulfate 373.  
 Sulfhydrate 386.  
 Sulfide 384.  
 Sulfite 375.  
 Sulfocycansäure 170.  
 Sulfokohlensäure 169.  
 Sulfosalze 386.  
 Sulfosäuren 386.  
 Sulfur 92.  
 Sulfur auratum 148.  
 Sulfur citrinum 93.  
 Sulfur jodatum 97.  
 Sulfur praecipitatum 94. 239.  
 Sulfur sublimatum 93.  
 Sulfurylchlorid 100.  
 Sulfuryloxychlorid 104.  
 Superoxyde 76.  
 Superphosphat 237.  
 Sylvin 197.  
 Sympathetische Dinte 323.  
 Synthese 3.  
 Szek 218.  
 Talk 243.  
 Tantal 151.  
 Tantalchlorid 151.  
 Tantalsäureanhydrid 151.  
 Tellur 108.  
 Tellurbromid 108.  
 Tellurchlorid 108.  
 Tellurige Säure 108.  
 Tellurigsäureanhydrid 108.  
 Tellursäure 108.  
 Tellursäureanhydrid 108.  
 Tellurtetrabromid 108.  
 Tellurtetrachlorid 108.  
 Tellurwasserstoff 108.  
 Tetradymit 151.  
 Tetrakieselsäuren 175.  
 Tetrathionsäure 105.  
 Thallium 329.

- Thalliumalaun 330.  
 Thalliumcarbonat 330.  
 Thalliumchlorid 330.  
 Thalliumchlorür 330.  
 Thallium-Magnesiumsulfat 330.  
 Thalliumoxyd 330.  
 Thalliumoxydul 330.  
 Thalliumoxydulhydrat 330.  
 Thalliumsulfat 330.  
 Thalliumsulfür 330.  
 Thierkohle 160.  
 Thioschwefelsäure 105.  
 Thioschwefelsaures Natrium 213.  
 Thon 305.  
 Thonerde 302.  
 Thorchlorid 183.  
 Thorhydrat 183.  
 Thorium 183.  
 Thoroxyd 183.  
 Thorsäure 183.  
 Thorsäureanhydrid 183.  
 Thorsulfat 183.  
 Tinkal 155, 217.  
 Titan 182.  
 Titanchlorid 182.  
 Titaneisen 182.  
 Titansäure 182.  
 Titansesquioxid 182.  
 Titansulfat 182.  
 Titantrichlorid 182.  
 Tombak 266.  
 Torf 160.  
 Tridymit 175.  
 Trikieselsäuren 174.  
 Triphyllin 221.  
 Trithionsäure 105.  
 Trona 218.  
 Tropfstein 237.  
 Turnbull's Blue 293.  
 Turpethum minerale 273.  
 Typentheorie 85.  
 Ueberbromsäure 92.  
 Ueberbromsaures Kalium 201.  
 Ueberchlorsäure 91.  
 Ueberchlorsaures Kalium 201.  
 Ueberchlorsaures Natrium 211.  
 Ueberjodsäure 92.  
 Ueberjodsaures Kalium 202.  
 Ueberjodsaures Natrium 211.  
 Uebermangansäure 321.  
 Uebermangansäureanhydrid 321.  
 Uebermangansaures Kalium 321.  
 Ueberosmiumsäureanhydrid 342.  
 Ueberruthensäureanhydrid 343.  
 Uebersättigte Lösungen 213.  
 Ultramarin, blaues 306.  
 Ultramarin, grünes 307.  
 Unguentum Hydrargyri cinereum 268.  
 Unguentum Neapolitanum 268.  
 Unterbromige Säure 89.  
 Unterchlorige Säure 89.  
 Unterchlorigsäureanhydrid 89.  
 Unterchlorigsäure Salze 383.  
 Unterchlorigsäures Calcium 233.  
 Unterchlorigsäures Kalium 201.  
 Unterchlorigsäures Natrium 211.  
 Unterchlorsäure 90.  
 Unterphosphorige Säure 133.  
 Unterphosphorigsaure Salze 380.  
 Untersalpetersäure 118.  
 Untersalpetrige Säure 120.  
 Unterschweiffige Säure 105.  
 Unterschweiffigsaure Salze 375.  
 Unterschweiffigsaures Natrium 213.  
 Uran 346.  
 Uranchlorür 347.  
 Uranhydrat 347.  
 Uranoxyd 347.  
 Uranoxydul 347.  
 Uranoxyduloxyd 347.  
 Uranpecherz 346.  
 Uranyl 347.  
 Uranylchlorid 347.  
 Uranylhydrat 347.  
 Uranylnitrat 348.  
 Uranylphosphat 348.  
 Uranylsilicat 348.  
 Uranylsulfat 348.  
 Uranylsulfid 348.  
 Urao 218.  
 Valenz 21.  
 Vanadin 149.  
 Vanadindichlorid 150.  
 Vanadindioxyd 150.  
 Vanadinoxychlorid 150.  
 Vanadinoxyd 150.  
 Vanadinoxydul 150.  
 Vanadinsäureanhydrid 150.

- Vanadintetrachlorid 150.  
 Vanadintrichlorid 149.  
 Verbindungsgewichte 15.  
 Verbrennung 165.  
 Versilberung, galvanische 280.  
 Vitriol, blauer 263.  
 Vitriol, grüner 294.  
 Vitriol, weiser 250.  
 Vivianit 297.  
  
 Wasser 78.  
 Wasserblei 345.  
 Wasserkies 298.  
 Wasserstoff 55.  
 Wasserstoffsperoxyd 87.  
 Wasserstoffsulfid 96.  
 Wawellit 125.  
 Weiches Wasser 84.  
 Weissbleierz 257.  
 Weisspiessglanzerz 146.  
 Wismuth 151.  
 Wismuthbromid 152.  
 Wismuthbutter 152.  
 Wismuthchlorid 152.  
 Wismuthglanz 151.  
 Wismuthhydrat 153.  
 Wismuthjodid 152.  
 Wismuthnitrat 153.  
 Wismuthocher 151.  
 Wismuthoxychlorid 152.  
 Wismuthoxyd 153.  
 Wismuthoxydul 153.  
 Wismuthsäure 153.  
 Wismuthsubchlorid 152.  
 Wismuthsulfat 153.  
 Wismuthsulfid 153.  
 Witherit 241.  
 Wolfram 345.  
 Wolframdioxyd 346.  
 Wolframhexachlorid 346.  
 Wolframoxychloride 346.  
 Wolframpentachlorid 346.  
 Wolframsäure 346.  
 Wolframtetrachlorid 346.  
 Wood'sches Metall 252.  
  
 Yttrium 334.  
 Zaffer 324.  
 Zeolith 383.  
  
 Zincum chloratum 249.  
 Zincum sulfuricum 250.  
 Zink 248.  
 Zinkblende 250.  
 Zinkcarbonat 250.  
 Zinkchlorid 249.  
 Zinkhydrat 250.  
 Zinkoxyd 250.  
 Zinkstaub 249.  
 Zinksulfat 250.  
 Zinksulfid 250.  
 Zinkweiss 250.  
 Zinn 176.  
 Zinnbromid 179.  
 Zinnbromür 179.  
 Zinnbutter 178.  
 Zinnchlorid 178.  
 Zinnchlorür 178.  
 Zinnfluorid 179.  
 Zinnfluorür 179.  
 Zinngeschrei 177.  
 Zinnjodid 179.  
 Zinnjodür 179.  
 Zinnkies 176.  
 Zinnober 273.  
 Zinnober, grüner 325.  
 Zinnoxychlorid 178.  
 Zinnoxyd 180.  
 Zinnoxydul 179.  
 Zinnoxydulhydrat 179.  
 Zinnsalz 178.  
 Zinnsäure 179.  
 Zinnsäureanhydrid 180.  
 Zinnsaures Kalium 206.  
 Zinnsaures Natrium 180. 220.  
 Zinnstein 180.  
 Zinnsulfid 180.  
 Zinnsulfür 180.  
 Zirkon 182.  
 Zirkonchlorid 182.  
 Zirkonfluorid 182.  
 Zirkonhydrat 183.  
 Zirkonium 182.  
 Zirkonoxyd 183.  
 Zirkonsäure 183.  
 Zirkonsulfat 183.  
 Zuckerkohle 160.  
 Zuschlüge 285.







8  
P. 8

