

Verbindungen der Metalle.

Oxyde oder Sauerstoffmetalle.

Als Oxyde, sowohl für sich als auch mit anderen sauren oder basischen Oxyden verbunden, finden sich die meisten Metalle in der Natur vor; nur Gold, Silber, Quecksilber, Platin und die mit letzterem verwandten Metalle kommen niemals als Oxyde, sondern entweder gediegen, d. h. für sich (auch mit anderen Metallen) oder mit anderen nichtmetallischen Stoffen verbunden vor.

Die Affinität der Metalle zum Sauerstoff ist so gross, dass sich die grössere Zahl derselben, mit Ausnahme von Gold, Silber und Platin (und einiger der mit letzterem verwandten Metalle), mit demselben unmittelbar, aber in der Regel nur bei erhöhter Temperatur verbinden lässt. Aus diesem Verhalten gegen Sauerstoff hat man den Unterschied von edlen Metallen, nemlich solchen, die sich nicht unmittelbar mit dem Sauerstoff verbinden lassen und wohin Gold, Silber, Platin und einige der mit letzterem verwandten Metalle gehören, und von unedlen Metallen gemacht; die Uebergangsglieder zwischen beiden Gruppen bildet das Quecksilber und Nickel, weil diese sich bei einer gewissen Temperaturerhöhung mit dem Sauerstoff unmittelbar verbinden können, aber wie die auf anderweite gebildeten Oxyde der edlen Metalle den Sauerstoff bei erhöhter Temperatur oder, wie das Quecksilberoxyd, auch beim Einfluss von Licht wieder abgeben. Auf mittelbare Weise lassen sich alle Metalle mit Sauerstoff verbinden, die Mittel und Wege zur Bildung von Oxyden sind jedoch verschieden, wenn auch ein und dasselbe Metall auf sehr verschiedene Weise oxydirt werden kann. Die verschiedenen Oxydationswege der Metalle sind folgende:

Der Galvanismus: bei der Berührung zweier Metalle und der dadurch hervorgerufenen galvanischen Thätigkeit wird in der Regel die Affinität eines der beiden Metalle zum Sauerstoff wenigstens in so weit erhöht, dass es bei Gegenwart leicht desoxydirbarer Körper weit schneller oxydirt wird, als es ohne die Gegenwart des zweiten Metalles, das dabei selbst weniger empfänglich zur Verbindung mit Sauerstoff gemacht wird, geschehen würde.

Das Wasser und die Kohlensäure: diese beide vermitteln oft gemeinschaftlich die Verbindung der Metalle mit dem Sauerstoff. Sie finden sich beide stets in der freien atmosphärischen Luft und verursachen das Rosten des Eisens, das Anlaufen und Blindwerden des Kupfers, Bleis und mehrerer anderer Metalle, Erscheinungen, die durch nichts weiter als durch die Bildung von Oxyden an der Oberfläche der Metalle veranlasst und die oft

auch im Wasser wahrgenommen werden, weil dieses im ungereinigten Zustand, als Quell-, Fluss- oder Regenwasser, stets atmosphärische Luft (d. h. auch Sauerstoffgas) und Kohlensäure enthält. Selbst sehr leicht oxydirbare Metalle, die der Alkalien, verändern oder oxydiren sich nicht an der atmosphärischen Luft, wenn dieselbe absolut frei von Kohlensäure und Wasser (Feuchtigkeit) ist.

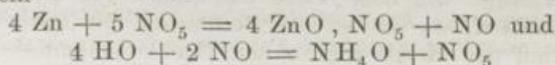
Das Wasser allein: dieses entlässt seinen Sauerstoff an verschiedene Metalle und zwar entweder bei gewöhnlicher und selbst bei noch bedeutend niedrigerer Temperatur an die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, beim Siedpunkt an die Metalle der Erden und an Cerium, Mangan, Uran und Titan und als Dampf beim Glühen der Metalle an Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium, Zinn (Antimon und Tellur), Tantal, Wolfram, Molybdän, Vanadin und Chrom, in keinem Fall aber an Blei, Wismuth, Kupfer, Osmium und die edlen Metalle.

Das Wasser in Vermischung mit mächtigen Säuren (Schwefelsäure und einigen anderen unorganischen Sauerstoffsäuren, auch Essigsäure, Weinsäure): hier kommt die sog. prädisponirende Verwandtschaft ins Spiel, d. h. die Säuren bestimmen in Folge ihrer grossen Affinität zu Basen die Metalle, aus dem Wasser Sauerstoff aufzunehmen, um mit den gebildeten Oxyden Sauerstoffsalze bilden zu können. Auf diese Weise werden die Metalle der Erden (ausser Zirkonium) und Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Kadmium oxydirt. Auch die Wasserstoffsäuren der Salzzeuger wirken auf eine analoge Weise, wenn man die sich erzeugenden Haloidsalze in ihrer wässerigen Lösung als chlor-, brom- oder iodwasserstoffsäure Metalloxyde (vergl. S. 102) betrachten will, und sie lösen selbst einige elektronegative Metalle, wie Zinn u. a., die von den mit Wasser vermischten Sauerstoffsäuren nicht oxydirt werden. Aus diesen Lösungen in den Wasserstoffsäuren oder der Haloidsalze werden durch Alkalien die jenen entsprechenden Oxyde in Folge einer wechselseitigen Umsetzung der Bestandtheile niedergeschlagen.

Die Schwefelsäure: diese wirkt in einigen Fällen und dann bei erhöhter Temperatur auf Metalle, namentlich auf Kupfer, Quecksilber und Silber, in Folge der prädisponirenden Verwandtschaft oxydirend, indem sie vermöge ihrer Affinität zu den Oxyden dieser Metalle sich zur Hälfte selbst zersetzt und aus dieser Hälfte $\frac{1}{3}$ des darin enthaltenen Sauerstoffes an das Metall abgibt, um für die andere Hälfte deren Bestreben zur Bildung eines Sauerstoffsalzes zu genügen; die Formel: $\text{Cu} + 2 \text{SO}_3 = \text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{SO}_2$ versinnlicht den Vorgang am besten. Gegen Blei, Zinn und Wismuth verhält sich aber die Schwefelsäure nach Art der vorigen Oxydationsweise, indem sie die genannten Me-

talle auf Kosten ihres Hydratwassers ($\text{Pb} + \text{SO}_3, \text{HO} = \text{PbO}, \text{SO}_3 + \text{H}$) oxydirt.

Die Salpetersäure: diese Säure, welche die meisten Metalle in Oxyde verwandelt, kann in doppelter Weise wirken, nemlich entweder in Folge der prädisponirenden Verwandtschaft, um ein salpetersaures Salz zu bilden, oder rein oxydirend; dabei wird (mit Ausnahme von Palladium, das mit ihr Salpetersäure entwickelt) stets Stickstoffoxydgas abgeschieden und im ersten Fall $\frac{1}{4}$ der vorhandenen Salpetersäure zersetzt, um mit $\frac{3}{5}$ ihres Sauerstoffes das Metall in Oxyd zu verwandeln, das sich mit dem unzersetzten $\frac{3}{4}$ der Salpetersäure verbindet ($3 \text{ Cu} + 4 \text{ NO}_5 = \text{NO}_2 + 3 \text{ Cu}, \text{ NO}_5$), im letzteren aber, wie beim Zinn (und Antimon), die ganze Salpetersäure zersetzt und nur Oxyd gebildet. Bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Eisen, Zinn und Zink tritt ein ganz eigenthümlicher Process ein, indem nemlich (neben der Bildung des entsprechenden salpetersauren Salzes) $\frac{1}{5}$ der vorhandenen Salpetersäure so zersetzt wird, dass sie $\frac{4}{5}$ ihres Sauerstoffes an das Metall abgibt (das sich nun als Oxyd mit dem unzersetzten $\frac{4}{5}$ der Salpetersäure zu einem Salz vereinigt), das aus der zersetzten Salpetersäure erzeugte Stickstoffoxydulgas aber im Moment seiner Bildung Wasser aufnimmt und sich in salpetersaures Ammoniak verwandelt, welche beide Vorgänge durch die Formeln



versinnlicht werden. Merkwürdig ist noch, dass eben dieses salpetersaure Ammoniak, für sich bis zum Schmelzen erhitzt, genau in 2 Anth. Stickstoffoxydulgas und 4 Anth. Wasser zerfällt. Auf Tantal, Gold, Platin, Rhodium und Iridium wirkt die Salpetersäure gar nicht. Das sog. Königswasser, durch Vermischen von Salzsäure und Salpetersäure erhalten, löst mit Ausnahme des Tantals, Iridiums und Rhodiums, alle übrigen Metalle, jedoch Zirkon und Chrom nur wenig; hierbei erzeugen sich aber Chlormetalle, deren Lösungen durch Vermischen mit Alkalien die entsprechenden Oxyde geben. Auch das Gemische von Salpetersäure und Flussspathsäure löst mit Ausnahme des Iridiums und Rhodiums alle Metalle zu Fluormetallen, die ebenfalls mit Alkalien Oxyde geben.

Die übrigen Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle, wie Untersalpetersäure, Unterchlorigsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Iodsäure und Selensäure wirken der Salpetersäure oder Schwefelsäure analog auf die Metalle, und das Wasserstoffsperoxyd verwandelt viele Oxyde der unedlen Metalle in Superoxyde, deren Bildung auch häufig durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Metallsalze veranlasst wird.

Die Alkalien und Sauerstoffsalze beim Schmelzen: die Alkalien oxydiren beim Schmelzen die damit in Berührung befindlichen Metalle entweder dadurch, dass ihr Hydratwasser zersetzt wird oder dadurch, dass jene selbst beim Schmelzen an der atmosphärischen Luft unter Wasserverlust Sauerstoff aufnehmen und sich in ein Superoxyd verwandeln, das nun auf das Metall oxydierend wirkt und es selbst in ein Superoxyd überführen kann. Die Sauerstoffsalze, namentlich die salpetersauren und chlorsauren Salze wirken dadurch, dass der ganze Sauerstoff der Säure, bei letzteren auch der der Base sich auf das Metall wirkt und das gebildete Oxyd bei den salpetersauren Salzen unter Freiwerden von Stickstoff mit der Base des Salzes, bei den chlorsauren Salzen aber mit gebildetem Chlormetall zurückbleibt. Die sauren schwefelsauren Salze hingegen oxydiren die Metalle in Folge einer Zersetzung des einen Antheils Schwefelsäure in Schwefeligsäure, welche entweicht, und in Sauerstoff, der sich auf das Metall wirkt; das Oxyd bleibt mit neutralem schwefelsaurem Salz gemengt.

Die Verhältnisse der Metalloxyde in Betreff ihrer chemischen Differenz, so wie ihre Bezeichnungen sind bereits S. 91 u. 92 erörtert und angegeben worden. In Betreff ihrer Eigenschaften und ihrer wichtigsten Verbindungen, der Sauerstoffsalze, ist Folgendes im Allgemeinen anzuführen. Die Suboxyde lassen sich in der Regel nur als Gemenge von dem ersten basischen Oxyd mit dem Metall selbst betrachten, da sie bei der Berührung mit solchen Säuren, die nicht auf das Metall wirken, mit Rücklassung desselben Auflösungen von wirklichen Sauerstoffsalzen geben.

Die basischen Oxyde finden sich in Natur nicht selten krystallisirt und lassen sich einige auch künstlich in krystallinischer Form darstellen; sie sind mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkali-Metalloxyde vollkommen in Wasser unlöslich, aber diese Ausnahmen sowohl, nemlich die reinen und erdigen Alkalien, als auch die übrigen Metalloxyde (mit Ausnahme einiger Oxyde der edlen Metalle) können sich chemisch mit dem Wasser verbinden und stellen dann die Oxyhydrate dar. Diese entstehen bei den Alkalien durch Verdunsten ihrer Lösungen und halten das Wasser so fest gebunden, dass es selbst bei der stärksten Glühhitze nicht ausgetrieben und nur durch Säuren ersetzt werden kann; bei den erdigen Alkalien bilden sich die Hydrate durch Benetzen der reinen Oxyde mit Wasser und zwar unter bedeutender Erhitzung, d. h. durch Freiwerden der im Wasser gebundenen Wärme (wohl aber auch in Folge der elektrischen Ausgleichung) und das Wasser ist auch hier ziemlich fest gebunden, so dass eine bedeutende Erhitzung zum Austreiben desselben erforderlich ist. Die Hydrate der übrigen basischen Metalloxyde werden durch Fällung ihrer

Sauerstoff- oder Haloidsalze mit Alkalien erhalten; sie sind meist heller von Farbe als die reinen Oxyde und enthalten zum Theil das Hydratwasser so lose gebunden, dass sie es entweder schon an trockner Luft oder bei der Siedhitze des Wassers abgeben; einige derartige Hydrate, wie z. B. das Chromoxydhydrat, haben die Eigenschaft, nach dem Entfernen des Hydratwassers beim stärkeren Erhitzen plötzlich zu erglühen und dann in Säuren unlöslich zu sein.

Die Superoxyde, d. h. diejenigen Sauerstoffmetalle, welche mehr Sauerstoff als die sauerstoffreichste Base, aber weniger als die sauerstoffärmste Säure desselben Metalles enthalten, sind in Wasser theils löslich (wie die Superoxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle) und halten dann den mehr als den Sauerstoff der Base betragenden Antheil ziemlich locker gebunden, theils unlöslich (wie die der übrigen Metalle, so weit sie überhaupt bekannt sind) und geben den mehr als den Sauerstoff der Base betragenden Antheil selbst in der Glühhitze nur zum Theil ab. Alle Superoxyde geben den Ueberschuss an Sauerstoff vollständig bei der Erhitzung mit vollkommenen Sauerstoffsäuren, bei der Berührung mit den Wasserstoffsäuren der Salzzeuger aber sämmtlichen Sauerstoff an den Wasserstoff derselben ab, während der Salzzeuger frei wird.

Die sauren Metalloxyde werden auch zur Unterscheidung von den Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle, die im Besonderen und selbst mit Zuziehung der Wasserstoffsäuren der Salzzeuger Mineralsäuren heissen, Metallsäuren benannt; sie sind theils in Wasser löslich, wie die Chromsäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure u. s. w., theils darin unauflöslich, wie die Zinnsäure, Titansäure, Tantalsäure u. s. w. Mehrere derselben verbinden sich ebenfalls mit Wasser zu Hydraten und zeigen nach der Entfernung des Hydratwassers beim weiteren Erhitzen ein plötzliches Erglühen, wodurch sie unlöslich in Alkalien werden.

Die Verbindungen der basischen Metalloxyde mit den Sauerstoffsäuren bilden die Sauerstoffsalze, über deren allgemeinen Charakter sowohl in Bezug der Säuren wie der Basen in der zweiten Abtheilung bei den betreffenden Elementen zu vergleichen ist. Hier ist nur noch zu bemerken, dass man sie nach dem Charakter der metallischen Grundlagen in Alkalisalze, Erdalkalisalze, Erdsalze und Metallsalze unterscheidet und jede dieser Abtheilungen gewisse allgemeine Eigenschaften hat. Alle wirklichen Sauerstoffsäuren, so wie auch die organischen Säuren, lassen sich theils unmittelbar, theils mittelbar auf dem Wege der gegenseitigen Verwandtschaft, mit den basischen Oxyden verbinden; nur die Kohlensäure zeigt keine Affinität zu der Thonerde

und Zirkonerde, dem Ceroxyd und Eisenoxyd und den meisten basischen Oxyden der edlen und elektronegativen Metalle.

Die Metalloxyde sind durch folgende Potenzen und Agentien zersetzbar, d. h. sie werden wieder in Metalle zurückgeführt, welcher Process die Reduction oder (jedoch im weiteren Sinn auch für denselben Vorgang der Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle und der Sauerstoffsalze selbst) die Desoxydation genannt wird:

Das Licht, insbesondere der blaue Farbenstrahl, zersetzt die Oxyde des Golds, Silbers und Quecksilbers.

Die Wärme zum Theil bis zur Glühhitze gesteigert bedingt das Zerfallen der Oxyde von Silber, Palladium, Rhodium, Iridium, Platin und Gold, also von allen edlen Metallen, so wie auch der von Quecksilber und Nickel in Metall und Sauerstoffgas.

Der galvanische Strom einer sehr mächtigen Batterie zersetzt selbst die Oxyde derjenigen Metalle, welche den Sauerstoff am festesten gebunden enthalten; nur durch bis jetzt noch nicht beseitigte Nebenumstände ist die Zersetzung der Alaunerde und der Cereroxyde durch den galvanischen Strom noch nicht gelungen.

Der Wasserstoff entzieht bei erhöhter bis zum Glühen gesteigerter Temperatur den Oxyden, mit Ausnahme der von Cerer, Titan, Tantal, Chrom und allen denjenigen Metallen, die eine grössere Affinität als das Eisen zum Sauerstoff haben, denselben unter Bildung von Wasser.

Die Kohle entzieht bei gehörig gesteigerter Hitze allen Oxyden den Sauerstoff, wobei sie selbst durch diesen in Kohlenoxyd verwandelt wird. Sie dient zur Reduction der Oxyde im Grossen wie im Kleinen und ihre Wirkung wird in beiden Fällen durch ein sog. Flussmittel oder einen Zuschlag erhöht, weil dieses (im Grossen aus Glas oder Sand mit Flussspath, im Kleinen aus Borax, Soda oder Pottasche [weisser Fluss] oder aus verkohltem Weinstein [schwarzer Fluss] bestehend) die bereits reducirten Metalltheile nicht allein gegen eine neue Oxydation schützt, sondern auch in seinem schmelzenden Fluss die Vereinigung derselben und ihr Zusammenschmelzen am Boden des Schmelzgefässes begünstigt, im Grossen aber auch das die Erze begleitende Muttergestein anzieht und mit demselben verbunden die Schlacke darstellt. Auch wird häufig die Reduction der Metalloxyde durch einen Zusatz von organischen Substanzen, wie Mehl, Fett, Harz, Oel, Theer u. dergl. unterstützt, weil diese bei der Erhitzung schmelzen, die Oxydtheile besser umhüllen und nicht allein in Folge der gleichmässig und höchst fein zertheilten, aus ihnen abgeschiedenen Kohle, sondern auch durch die bei ihrer Zersetzung

gebildet werdenden Kohlenwasserstoffe, die selbst eine ausgezeichnete reducirende Wirkung besitzen, die Desoxydation erleichtern und beschleunigen.

Elektropositivere Metalle können in verschiedenen Fällen die Metalloxyde reduciren; so sind die Alkalimetalle fähig, den meisten Oxyden den Sauerstoff zu entziehen (da jedoch die meisten Metalloxyde schwierig oder gar nicht schmelzbar für sich sind, so findet ihre Reduction nur unter einem grossen, also kostspieligen Aufwand der so theuren Alkalimetalle statt und man zieht es daher vor, wenn diese überhaupt angewendet werden, die Metalloxyde erst in schmelzbare Chlormetalle zu verwandeln). Eisen ist hingegen bei der Weissglühhitze im Stand, die Alkalien zu desoxydiren. Auf nassem Wege, aus den Lösungen der Metallsalze, kann man in vielen Fällen das gelöste Metall durch ein anderes elektropositiveres scheiden, wie z. B. aus Lösungen des Silbers durch Kupfer, aus denen des Kupfers durch Eisen, aus denen des Bleis durch Zink u. s. w. das gelöste Metall fällbar ist.

Die Oxalsäure wirkt auf trockenem und auf nassem Wege auf verschiedene Metalloxyde reducirend; so giebt das mit Oxalsäure verbundene Kobalt-, Nickel- oder Kupferoxyd beim Glühen reines Metall und Kohlensäuregas, und aus den Auflösungen des Goldes und anderer edler Metalle (mit Ausnahme des Platins) wird durch dieselbe Säure beim Erhitzen das Metall niedergeschlagen. In letzterer Weise wirkt auch auf Platin reducirend die Ameisensäure und so wirken auch solche Metallsalzlösungen, die ein höheres basisches Oxyd, als sie enthalten, bilden können, wie z. B. schwefelsaures Eisenoxydul auf Goldlösungen, ferner Phosphorigsäure und selbst Wasserstoffsperoxyd auf die Lösungen der edlen Metalle reducirend.

Sulphide oder Schwefelmetalle.

Die meisten schweren unedlen Metalle und selbst auch Silber kommen sehr häufig und mitunter in grossen Massen in der Natur geschwefelt vor und sämmtliche Metalle lassen sich unmittelbar und dann unter Feuererscheinung oder mittelbar mit Schwefel verbinden, wie überhaupt die Affinität desselben zu den Metallen eine sehr starke ist.

Diejenigen Metalle, die sich nicht unmittelbar mit Schwefel verbinden lassen, sind Mangan, Zink und Gold. Ausserdem erzeugen sich Schwefelmetalle:

1) aus den Metalloxyden, wenn diese *a*) mit Schwefel erhitzt werden, wobei aber zugleich durch den Sauerstoff des Oxydes das entsprechende unterschwefeligsäure, schwefeligsäure oder schwefelsäure Salz, nicht selten aber auch eine Verbindung

des Sulphides mit dem Oxyd, wie bei der Einwirkung des Schwefels auf die Oxyde von Mangan, Kobalt und Nickel, entsteht (Chrom, Cerer und Uran werden auf diese Weise nicht geschwefelt, wenn nicht zugleich mit ihren Oxyden ein Alkali in Berührung ist), und *b*) im erhitzten Zustand mit dem Dampf von Schwefelkohlenstoff in Berührung kommen, wobei zugleich Kohlensäure gebildet wird, auf welche Weise einzig und allein die Oxyde des Titans, Tantals, Chroms, Urans, Cerers und Lanthans in Sulphide verwandelt werden können;

2) aus den Metalloxydsalzen und zwar auf trockenem Weg *a*) durch Glühen mit Kohle aus schwefelsauren Alkalien und Erdalkalien unter Bildung von Kohlenoxyd im reinen Zustand und *b*) durch Erhitzen in Wasserstoffgas aus vielen schwefelsauren Salzen unter Bildung von Wasser und Schwefeligsäure Verbindungen derselben mit Oxyden, und auf nassem Wege werden die meisten schwefelsauren Metallsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff oder, wo dieser nicht mehr wirkt, durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt (nur die Salze der Erden, von Chrom, Titan und Tantal, die durch reinen Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, geben mit Schwefelammonium Niederschläge von Oxydhydraten), und

3) aus den Metallchloriden durch Erhitzen derselben in Schwefelwasserstoffgas, auf welche Weise, wie auch durch Erhitzen ihrer Oxyde in Schwefelkohlenstoff, das Titan, Chrom, Tantal, Uran, Cerer und Lanthan als Schwefelmetalle dargestellt werden können.

Die Schwefelmetalle des Mineralreiches sind fast sämmtlich und nicht selten in ausgezeichneten Formen krystallisirt, während sie sich auf dem Wege der Kunst erzeugt nur selten und schwierig in Krystallen darstellen lassen. Sie sind meist von dunkler, von schwarzer oder schwarzbrauner Farbe, nur einige weiss und gelb (die niedrigsten und höheren Schwefelungsstufen der Alkalimetalle) und mit Ausnahme dieser und der Erdalkalimetalle und selbst deren höheren Schwefelungsstufen, welche einen scharf alkalischen und schwefelartigen Geschmack haben, Curcumä braun färben und an der Luft den Geruch nach faulen Eiern verbreiten, in Wasser unauflöslich. Viele derselben auf nassem Wege dargestellt sind jedoch Verbindungen mit Wasser, sog. Sulphhydrate, welche aber gewöhnlich eine hellere Farbe haben und beim Erhitzen das Wasser leicht abgeben. Die meisten Schwefelmetalle sind bei Ausschluss der Luft ohne Zersetzung schmelzbar und feuerbeständig, einige verlieren jedoch etwas Schwefel. Die Veränderungen, welche die Schwefelmetalle durch verschiedene Agentien erleiden, sind folgende:

Der Sauerstoff unter Beihülfe von Wasser (und deshalb auch die feuchte Luft) wirkt auf einige Schwefelmetalle schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich je nach der Dauer der Einwirkung bei den Schwefelmetallen der Alkali- und Erdalkalimetalle nach und nach unterschwefeligsäure, schwefeligsäure und schwefelsäure Salze, bei den übrigen unter diesen Umständen veränderlichen Schwefelmetallen aber sogleich schwefelsäure Salze bilden. Beim Erhitzen an der Luft werden die übrigen Schwefelmetalle sämmtlich verändert, indem sie Schwefeligsäure ausgeben und entweder reines Metall oder ein Oxyd oder ein basisches schwefelsaures Salz oder ein Gemenge von diesem mit Oxyd hinterlassen. Der Sauerstoff der Salpetersäure bedingt beim Erhitzen dieser mit den Schwefelmetallen ebenfalls und unter Entwicklung von Stickstoffoxyd die Oxydation, wobei anfangs Schwefel abgeschieden, aber bei hinreichender Säure und andauernder Erhitzung ebenfalls oxydirt und in Schwefelsäure verwandelt wird. Eben so wirkt der Sauerstoff des Wassers auf verschiedene Schwefelmetalle oxydirend, wenn sie in dessen Dampf erhitzt werden; die geschwefelte Alkali- und Erdalkalimetalle geben dabei unter Freiwerden von Wasserstoff schwefelsäure Salze, die Sulphide derjenigen Metalle, welche unter Mitwirkung von Säuren auf Kosten des Wassers zersetzt werden, unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas reine Oxyde. Die Schwefelmetalle von Blei, Wismuth und Kupfer verlieren einen Theil und die der edlen Metalle allen Schwefel, wenn sie in Wasserdampf erhitzt werden. Die salpetersauren und chloresäuren Salze verwandeln in der Hitze sämmtliche Sulphide der unedlen Metalle in schwefelsäure Salze.

Der Kohlenstoff entzieht einigen Schwefelmetallen bei sehr starker Erhitzung den Schwefel theilweise oder gänzlich, damit Schwefelkohlenstoff bildend.

Der Wasserstoff entzieht in der Hitze nur wenigen Schwefelmetallen, nemlich denen des Wismuths und Silbers (auch des Antimons) den Schwefel.

Das Chlor verwandelt die darin erhitzten Schwefelmetalle in Chlormetalle und Chlorschwefel; Quecksilberchlorid damit erhitzt giebt meist ein Chlormetall und flüchtiges Schwefelquecksilber.

Die Metalle, insofern sie von elektropositiver Natur als das Metall im Sulphid sind, zersetzen die Schwefelmetalle.

Die Wasserstoffsäuren der Salzzeuger, so namentlich die Salzsäure, zersetzen die meisten Schwefelmetalle, indem die entsprechenden Haloidsalze und Schwefelwasserstoff gebildet werden.

Die Schwefelmetalle verbinden sich als Sulphobasen und Sulphosäuren in bestimmten Verhältnissen, was aber auch unter Basen und unter Säuren allein der Fall ist. Die Sulphosalze mit Sulpho-

säuren der Metalloide sind zum Theil in Wasser löslich und einige in ausgezeichneten Formen krystallisirbar. Einige Schwefelmetalle können sich auch mit den Oxyden desselben Metalles zu Oxy-sulphiden in bestimmten Verhältnissen verbinden.

Selenide oder Selenmetalle.

Die Selenmetalle finden sich im Mineralreich sehr selten und immer nur in spärlicher Menge vor und zwar mit Schwefel oder auch mit Schwefel- oder Tellurmetallen verbunden; künstlich werden sie analog den Schwefelmetallen erzeugt.

Die Eigenschaften der Selenmetalle sind denen der Schwefelmetalle sehr ähnlich; die niedrigen Selenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind roth, die höheren rothbraun, haben einen widerlich alkalischen Geschmack, und färben Curcumä braun und sind in Wasser löslich; die übrigen Selenmetalle sind meist von dunkler Farbe, metallglänzend und gewöhnlich leichter schmelzbar, als die mit ihnen verbundenen Metalle für sich. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Selen langsam mit röthlicher Flamme und unter Entwicklung des Geruches nach verdauetem Meerrettig; doch lässt sich das Selen schwieriger durch Rösten verjagen, als der Schwefel aus den Schwefelmetallen. Sonst verhalten sie sich den Sulphiden ganz analog, nur dass sie schwieriger (Selenquecksilber sogar durchaus nicht) von Salzsäure angegriffen werden und unterscheiden sich von diesen dadurch, dass sie mit Salmiak erhitzt ein Sublimat von Selen geben.

Die Selenmetalle verhalten sich zum Theil unter einander different, als Selenbasen und Selenosäuren, und können sich dann unter einander zu Selenosalzen verbinden; einige Selenmetalle bilden auch Oxyselenide, d. h. Verbindungen mit dem Oxyd desselben Metalles in bestimmten Verhältnissen.

Telluride oder Tellurmetalle.

Die Tellurmetalle sind ebenfalls sehr selten im Mineralreich und werden künstlich den Schwefelmetallen analog erzeugt. Die künstlichen sind noch wenig bekannt: Tellurkalium ist röthlich weiss oder von dunkler Kupferfarbe, von krystallinischem Bruch, spröde, vor dem Rothglühen nicht schmelzbar und mit dunkel purpurrother Farbe in Wasser löslich; Telluraluminium, das bei der unmittelbaren Bildung Feuererscheinung veranlasst, und Tellurberyllium sind schwarze, zusammengesinterte Massen, die an der Luft nach Tellurwasserstoff riechen und dieses Gas bei ihrem Einwerfen in Wasser mit Heftigkeit entwickeln. Die natürlichen einfachen und zusammengesetzteren Verbindungen des Tellurs mit den Metallen bilden zum Theil schöne Krystallformen. Die Ver-

bindungen der Tellurobasen mit den Tellurosäuren sind noch weniger bekannt, als diese selbst.

Chloride oder Chlormetalle.

Die Chlormetalle finden sich im Mineralreich selten; nur das Chlornatrium kommt fest als sog. Steinsalz und gelöst in den sog. Soolen oder Salzquellen in ungeheuren Massen vor. Chlormagnesium und Chlorcalcium, selbst Spuren von Chlorsilber, sind neben dem Chlornatrium Bestandtheile des Meerwassers.

Die Affinität des Chlors zu den Metallen ist überhaupt eine sehr grosse und sie übertrifft nicht selten die des Sauerstoffes. Die mehresten Metalle verbinden sich unmittelbar bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit Chlor, wie z. B. Kalium, pulveriges Wismuth, Kupfer oder Nickel (auch Arsen und Antimon) und Zinnfolie schon bei gewöhnlicher, Natrium, Wolfram, Mangan, Zink, Eisen, Kobalt und Quecksilber (auch Tellur) bei erhöhter Temperatur und in beiden Fällen unter Feuererscheinung, Blei, Silber, Gold und Platin hingegen in keinem Fall mit Lichtentwicklung. Aus erhitztem Kali wird durch Ueberleiten von Chlor der Sauerstoff in Freiheit gesetzt und Chlorkalium gebildet. Chlormetalle bilden sich ferner 1) bei der Einwirkung von Salzsäure auf diejenigen Metalle, welche unter der Mithilfe von Säuren das Wasser zersetzen, d. h. sich selbst oxydiren, und auch auf einige Andere, wenn diese mit einem elektronegativeren Metall in Berührung stehen (wie z. B. Blei und Kupfer für sich nicht durch Salzsäure angegriffen, aber wohl in Chlormetalle verwandelt werden, wenn man sie mit Platin in Berührung setzt), 2) bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Metalloxyde in Folge eines Umtausches der Bestandtheile, 3) bei der Erhitzung einiger reinen oder der meisten geschwefelten Metalle mit Quecksilberchlorid (oder von Chlorgas mit den Schwefelmetallen); 4) bei der Einwirkung von Königswasser auf die Metalle, 5) beim Erhitzen der unterchlorigsauren, chlorigsauren, chlorsauren und überchlorsauren Salze für sich, und 6) beim Ueberleiten von Chlorgas über mit Kohle vermischte und stark erhitzte Oxyde.

Die Chlormetalle haben einen verschiedenen Aggregatzustand; das Zinnchlorid (auch Arsenchlorür und Antimonchlorür) sind ölartig flüssig (hiessen deshalb früher Metallöle), das Zink- und Wismuthchlorid (auch Antimonchlorid) butterartig (deshalb früher Metallbutter benannt), die übrigen fest, aber sämmtlich schmelzbar (Chlorsilber und Chlorblei stellen nach dem Schmelzen und Erkalten hornähnliche Massen dar und wurden deshalb ihre metallischen Grundlagen nebst dem Quecksilber, dessen Chlorür in der Natur von ähnlicher Beschaffenheit vorkommt, Hornmetalle be-

nannt) und, wenn sie nicht dabei zersetzt werden, bei hoher Temperatur flüchtig. Die meisten sind in Wasser löslich und haben dann entweder einen salzigen oder einen metallischen Geschmack; auch in Weingeist sind viele und in Aether einige Chlormetalle löslich. Die Zersetzungen der Chlormetalle sind folgende:

Die Wärme zersetzt die Chloride des Golds und Platins (und einiger diesem verwandten Metalle) vollständig; das Kupferchlorid giebt in der Hitze nur die Hälfte Chlor ab.

Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft verändert bei gewöhnlicher Temperatur die meisten derjenigen Chlormetalle, welche noch höhere Chlorverbindungen bilden können, in der Weise, dass eines Theiles ein Oxyd, anderen Theiles die höhere Chlorverbindung entsteht; einige Chloride geben beim Erhitzen an der Luft Chlor aus und werden in reine Oxyde verwandelt. Auch Salpetersäure bedingt bei einigen Chlormetallen die Abscheidung von Chlor und Bildung von Oxyd.

Der Kohlenstoff wirkt für sich auf kein Chlorid; ist hingegen zugleich Wasserstoff vorhanden, wie in der Pflanzenkohle, so tritt Anfangs Bildung von Salzsäure und Abscheidung von Metall ein. Wird aber ein mit Kohle vermengtes Chlorid bei der Glühhitze mit Wasserdämpfen in Berührung gesetzt, so tritt neben gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd die vollständige Umänderung in Salzsäure und Abscheidung des Metalles ein.

Die Sauerstoffsäuren im wasserfreien Zustand wirken in der Regel nicht auf die Chlormetalle, nur die wasserfreie Schwefelsäure bedingt mit glühendem Chlornatrium die Oxydation des Metalles, indem jene zur Hälfte in Schwefeligsäure und Sauerstoff zersetzt und das gebildete Natron von der unzersetzten Schwefelsäure gebunden, das Chlor aber abgeschieden wird. Die wasserhaltigen Sauerstoffsäuren hingegen, selbst auch die Kieselsäure, Thonerde und Beryllerde unter Mithilfe von Wasserdämpfen, zersetzen die Chlormetalle bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in der Weise, dass die Elemente des Wassers sich eines Theiles mit dem Metall zu Oxyd und dieses mit der Sauerstoffsäure (oder Thonerde und Beryllerde), anderen Theiles mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff verbinden.

Die Lösungen der Chlormetalle in Wasser geben mit Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Bleioxyd weisse Niederschläge; der vom Bleisalz erzeugte löst sich in vielem Wasser, die von den beiden anderen Salzen aber nicht, von denen jedoch der vom Silbersalz am Licht dunkel wird und sich in Ammoniak vollständig auflöst, während der vom Queck-

silberoxydulsalz lichtbeständig ist und durch Ammoniak nicht gelöst, aber schwarz gefärbt wird.

Obgleich die Chlormetalle sich wie Chlorbasen und Chlorosäuren zu einander verhalten, so sind ihre Salze, die Chlorosalze, im Ganzen noch wenig studirt und bekannt. Einige Chloride verbinden sich mit den Oxyden desselben Metalles zu Oxychloriden in bestimmten Verhältnissen und auch einige in gleicher Weise mit Ammoniak (und Amid).

Bromide oder Brommetalle.

Die Brommetalle finden sich in der Natur ungemein spärlich und meist als Begleiter der Chlormetalle, wenigstens des Chlornatriums in Salzquellen und dessen, des Chlormagnesiums und Chlorcalciums im Meerwasser.

Die Affinität des Broms zu den Metallen ist nur etwas schwächer als die des Chlors und die Verbindung findet in den meisten Fällen unter Feuererscheinung statt; im Uebrigen lassen sich die Brommetalle auf eine den Chlormetallen ganz analoge Weise erzeugen und haben mit diesen viel Aehnlichkeit, denn sie sind bei geringer Hitze schmelzbar, bei höherer meist unzersetzt flüchtig, lösen sich meist in Wasser und haben dann einen salzigen oder metallischen Geschmack; einige sind auch in Weingeist und Aether löslich und werden durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur, durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, so wie auch durch Chlor selbst unter Bildung von Bromwasserstoff oder Freiwerden von Brom zersetzt; einige verbinden sich auch in bestimmten Verhältnissen mit den Oxyden desselben Metalles zu Oxybromiden und mit Ammoniak. Die wässrigen Lösungen geben mit salpetersaurem Bleioxyd einen weissen, nur schwierig in Wasser löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelblichweissen, nicht in Ammoniak löslichen und mit salpetersaurem Silberoxyd einen gleichartig gefärbten, nur in concentrirtem Ammoniak löslichen Niederschlag.

Iodide oder Iodmetalle.

Auch diese finden sich nur spärlich in Natur und sind, mit Ausnahme des für sich natürlich vorkommenden Iodquecksilbers, gewöhnlich Begleiter der Chlormetalle.

Das Iod hat zu den Metallen eine noch schwächere Affinität als das Brom, doch kann es sich ebenfalls mit vielen unmittelbar und unter Feuererscheinung verbinden. Die Iodmetalle lassen sich übrigens den Brom- und Iodmetallen analog erzeugen.

Die Iodmetalle sind meist sehr schön gefärbt und schmelzbar;

viele lösen sich unzersetzt in Wasser, einige auch in Weingeist und Aether. In der Hitze zerfallen nur die Iodide von Gold, Platin und Palladium in ihre Bestandtheile und beim Glühen an der Luft werden sie mit Ausnahme der Iodide der Alkalimetalle, des Wismuths und Bleis unter Abscheidung von Iod in Oxyde verwandelt; durch Wasser zerfallen einige, namentlich das Zinniodid, in unlösliches Oxyd und löslichen Iodwasserstoff; durch Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure geben sie Iod, durch Salzsäure Chlormetall und Iodwasserstoff. Einige verbinden sich auch mit den Oxyden derselben Metalle zu Oxyiodiden und andere mit Ammoniak in bestimmten Verhältnissen. Die wässrigen Lösungen der Iodmetalle geben mit Wismuthoxydsalzen einen braunen, mit Bleioxydsalzen einen pomeranzengelben, in kochender Essigsäure löslichen und daraus in goldglänzenden Blättchen krystallisirbaren, mit Kupferoxydul- und Kupferoxydsalzen und bei Zusatz von Schwefeligsäure einen schmutzig weissen, mit Quecksilberoxydulsalzen einen grüngelben, mit Quecksilberoxydsalzen einen scharlachrothen, mit Silberoxydsalzen einen gelbweissen, in Ammoniak unlöslichen und dadurch leicht von den durch die Chlor- und Brommetalle erzeugten zu unterscheidenden, mit Palladiumoxydulsalzen einen schwarzen, mit Goldchlorid einen citronengelben und mit Platinchlorid einen braunen Niederschlag, der in allen Fällen ein Iodmetall ist und nicht selten von einem Ueberschuss des löslichen Iodmetalles wieder aufgelöst wird.

Fluoride oder Fluormetalle.

Die Fluormetalle finden sich, mit Ausnahme des Fluorecalciums, das an einzelnen Stellen in mächtigen Lagern und selbst vereinzelt als Gebirgsmasse vorkommt, nicht häufig und stets spärlich als Begleiter anderer Mineralkörper.

Die Affinität des Fluors zu den Metallen lässt sich zwar nicht durch den directen Versuch beweisen, da jenes noch nicht isolirt dargestellt worden, aber dass sie eine äusserst mächtige ist und in vielen Fällen die des Chlors und des Sauerstoffs übertrifft, geht eben daraus hervor, dass es sich noch nicht abscheiden liess, weil es eben im Moment seines Freiwerdens mit einem der Bestandtheile des Materials des Gefässes, dieses mag Metall, Glas oder Porzellan sein, in Verbindung tritt und diese Gefässe zerstört. Die mittelbare Bildung der Fluormetalle ist der der Chlormetalle auf mittelbare Weise analog.

Die Fluormetalle sind fest, glanzlos, leicht schmelzbar und nur wenige derselben in Wasser, manche in Fluorwasserstoffsäure, die meisten, wenn auch schwierig, in Salzsäure oder Salpetersäure löslich. Die wässrigen Lösungen geben mit Kalksalzen einen

kaum bemerkbaren, durchsichtigen und das Licht fast in gleichem Grad als die überstehende Flüssigkeit brechenden Niederschlag. Sie werden nicht durch Glühen an trockner atmosphärischer Luft oder mit Kohle zersetzt, einige geben aber durch die wasserdampfhaltige Flamme Metalloxyde und Fluorwasserstoffsäure (wie z. B. der Flussspath). Durch Chlor werden nur die Fluoride der Alkalimetalle, des Quecksilbers und Silbers, durch Schwefelsäurehydrat aber alle unter Bildung von Fluorwasserstoffsäuregas, das durch die ätzende Eigenschaft an Glas von den übrigen Wasserstoffsäuren und anderen Gasarten leicht unterscheidbar ist, und schwefelsaurem Salz zersetzt. Die Fluoride sind theils basischer, theils saurer Natur, also Fluorbasen und Fluorsäuren, die unter einander eine grosse Anzahl bekannter Fluorosalze bilden; Oxyfluoride sind unbekannt.

Hydroide oder Wasserstoffmetalle.

Wasserstoffmetalle sind, wenn die des Tellurs, Arsens und Antimons nicht in Betracht gezogen werden, noch hypothetisch.

Nitroide oder Stickstoffmetalle.

Die Stickstoffmetalle sind nur Kunsterzeugnisse und entstehen beim Leiten von Ammoniakgas über Metalloxyde bei einer nicht zu hoch gesteigerten Erhitzung, weil sie sonst wieder zersetzt werden.

Die Stickstoffmetalle sind pulverig und in den indifferenten Flüssigkeiten unauflöslich; der Zusammensetzung nach entsprechen sie meist der Formel M_3N , welche auch ihrer Entstehung entspricht, denn $3MO + NH_3 = M_3N + 3HO$. Sie zersetzen sich meist bei einer Temperatur, die etwas höher liegt, als zu ihrer Bildung erforderlich ist, unter Feuererscheinung und Explosion; einige vertragen aber auch eine starke Glühhitze und zersetzen sich nur dabei, wenn Chlor, ein Alkalihydrat oder ein leicht reducirtbares Metalloxyd vorhanden ist und zwar unter Explosion. Einige Nitroide verbinden sich mit dem Chlorid desselben Metalles, z. B. Stickstoffquecksilber, andere mit dem Cyanid desselben Metalles, z. B. Stickstofftitan, und noch andere mit Amid, z. B. Stickstoffwolfram. Durch Säuren werden sie in ein Oxydsalz und Ammoniaksalz verwandelt.

Carbonide oder Kohlenstoffmetalle.

Die Kohlenstoffmetalle sind ebenfalls nur Kunsterzeugnisse und entstehen theils unmittelbar, bei der Berührung gewisser Metalle mit Kohle in hoher Temperatur, theils mittelbar, z. B. bei der Reduction verschiedener Metalloxyde durch Kohle, und beim

Erhitzen pflanzensaurer Metallsalze, ferner und zwar nur dabei in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen beim Glühen einiger Cyanmetalle und zwar am besten von Schwefelcyanmetallen in verschlossenen Gefässen. Sie haben meist noch Metallglanz, sind spröder als die reinen Metalle, auch leichter schmelzbar als diese, und entlassen den Kohlenstoff beim Erhitzen an der Luft als Kohlensäure, beim Lösen in Säuren aber als eine graphitartige Masse.

Phosphoride oder Phosphormetalle.

Auch die Phosphormetalle sind nur Kunsterzeugnisse und entstehen theils unmittelbar und dann unter Feuererscheinung bei vielen Metallen, theils mittelbar, z. B. beim Glühen phosphorsaurer Salze mit Kohle, oder der Metalloxyde in Phosphorwasserstoffgas, und beim Einleiten dieses Gases in die Lösungen einiger Metallsalze.

Die wenigen Phosphormetalle, die man ihrer Zusammensetzung nach kennt, entsprechen der Formel M_3P , womit ihre Bildung aus Oxyden durch Phosphorwasserstoff stimmt, denn $3MO + PH_3 = M_3P + 3HO$. Die Metalle mit unbestimmtem Phosphorgehalt sind zwar metallglänzend, aber härter, fester und spröder, als für sich. Die wirklichen Phosphormetalle oxydiren sich leicht an der Luft, besonders bei höherer Temperatur, und werden in basische phosphorsaure Salze verwandelt, und die Phosphoralkalimetalle und Erdalkalimetalle zersetzen sich in Wasser zu Phosphorwasserstoff und unterphosphorigsaurem Salz.

Arseniide oder Arsenmetalle.

Die Arsenmetalle finden sich nicht selten im Mineralreich und zwar meist unter einander oder mit Schwefel- und Antimonmetallen verbunden; künstlich werden sie den Phosphormetallen analog gebildet und zwar ist ihre unmittelbare Entstehung aus Metall und Arsen bei erhöhter Temperatur ebenfalls mit Feuererscheinung verbunden. Sie sind meist metallglänzend, aber spröder und leichter schmelzbar als die reinen Metalle, und entlassen beim Erhitzen an der Luft nicht alles Arsen. Die Arsenalkalimetalle geben bei der Berührung mit Wasser Arsenwasserstoff und arsenigsaures Kali, die übrigen werden aber nur durch verdünnte Säuren in deren Salz und Arsenwasserstoff umgesetzt.

Stibiide oder Antimonmetalle.

Die Antimonmetalle finden sich zum Theil rein, wie Antimonnickel oder Antimonsilber, zum Theil mit Schwefel- und Arsenmetallen verbunden im Mineralreich vor und lassen sich künstlich den Phosphor- und Arsenmetallen analog erzeugen; auch bei ihnen

wird durch unmittelbare Bildung aus Antimon und Metall in erhöhter Temperatur oft Feuererscheinung veranlasst. Sie sind den Arsenmetallen ähnlich, aber in der Regel noch weisser; die Antimonalkalimetalle zersetzen zwar das Wasser, aber geben dabei nur Wasserstoffgas; die übrigen sind gegen Wasser beständig und geben in Berührung mit Salzsäure Antimonwasserstoff.

Bor- und Kieselmetalle.

Verbindungen dieser Art kennt man bis jetzt nur wenige und auch diese sind nur unvollständig untersucht.

Metalllegirungen, Chalkide.

Die edlen Metalle sind die einzigen, welche in der Natur als Legirungen vorkommen, die übrigen sind nur als Kunsterzeugnisse bekannt, aber nicht selten von hoher praktischer Wichtigkeit. Die meisten Metalle können sich unter einander bei gehöriger Temperatur vereinigen. Früherhin betrachtete man diese Legirungen (das Erz der Alten [daher von *χαλκός* die obige Nebenbezeichnung] war eine Metalllegirung) als blosse Gemische; da sich aber nicht selten zwei Metalle unter Feuererscheinung verbinden, da die verbundenen Metalle specifisch schwerer oder leichter geworden sind, als durch das arithmetische Mittel ausgedrückt wird, da die Farbe der Legirung oft ganz unabhängig von den Bestandtheilen ist, da die Legirungen meist härter und leichter schmelzbar sind, da ferner Legirungen von bestimmter Form eine unveränderbare Zusammensetzung in stöchiometrischen Verhältnissen zeigen, und da endlich aus flüssigen Legirungen bei gewissen Temperaturgraden verschiedene stöchiometrisch zusammengesetzte Metallverbindungen sich ausscheiden, so ist auch hier die stöchiometrische Zusammensetzungsweise die maassgebende und wir können solche Metallgemische, die keine stöchiometrische Zusammensetzung haben, entweder als Gemenge oder als Lösungen von stöchiometrisch zusammengesetzten Legirungen mit oder in dem Ueberschuss des eines Metalls betrachten. Bei der Vermischung gewisser stöchiometrisch zusammengesetzter Legirungen entstehen mitunter solche, deren Schmelzbarkeit wiederum geringer ist; so schmilzt Bleiwismuth von der Zusammensetzung Pb_3Bi_2 ohngefähr bei 185° und Zinnwismuth von analoger Zusammensetzung (Sn_3Bi_2) ohngefähr bei 135° , das Gemische beider im stöchiometrischen Verhältniss (also Pb_3Bi_2, Sn_3Bi_2) aber schon bei etwas über 98° ; ferner giebt das feste Bleiamalgam ($PbHy$) mit dem festen Wismuthamalgam (Hy_3Bi_2) bei 20° mit einander vermischt unter einer Temperaturerniedrigung bis auf -1° herab eine flüssige

Verbindung. Es scheinen demnach auch die binären Legirungen sich in stöchiometrischen Verhältnissen zu verbinden.

Die Legirungen des Quecksilbers mit den übrigen Metallen werden im Besonderen Amalgame oder verquickte Metalle genannt, bei denen ebenfalls die Zusammensetzung in stöchiometrischen Verhältnissen stattfinden kann.

Die Metalle sind in Betreff ihres specifischen Gewichtes in zwei grosse Gruppen geschieden worden, nemlich in schwere Metalle, bei denen das specifische Gewicht über 5,0 liegt, und in leichte Metalle, bei denen dieses noch nicht 5,0 beträgt. Da mit dieser Gruppierung der chemische Charakter der Metalloxyde zusammenfällt, nemlich dass die Oxyde der leichten Metalle niemals wirkliche Säuren sind, während die Mehrzahl der schweren Metalle sowohl Basen wie Säuren bilden (man hat in der neuesten Zeit Metallsäuren von Eisen, Kupfer, Wismuth u. s. w. kennen lernen, von denen man früher gar keine Vermuthung hatte und es ist nicht unwahrscheinlich, dass alle schweren Metalle saure Oxydationsstufen bilden können), so müssen wir dieselbe beibehalten und die Glieder derselben nach anderen allgemeinen Eigenschaften in Unterabtheilungen zusammenstellen.

Wir bringen im Nachstehenden von den Verbindungen der Metalle nur die binären in Betracht und führen diese auch nur in ihrer chemischen Bezeichnungsweise, d. h. in den die Zusammensetzung nach Antheilen (Mischungsgewichten, Atomen) ausdrückenden Formeln an. Um nun aber die Art ihres chemischen Charakters, d. h. ihre basische, saure oder indifferente Natur zugleich mit ausdrücken zu können, erlauben wir uns, für die Metallbasen die chemische Formel umzusetzen, nemlich das Zeichen des aciden Bestandtheils, des Sauerstoffs, Schwefels u. s. w., Chlors u. s. w., und Fluors voranzusetzen, für die Säuren aber die gewöhnliche Formel, bei der der acide Bestandtheil hinter dem Metallzeichen steht, beizubehalten. Diejenigen binären Verbindungen, an denen der basische oder der saure Charakter unbestimmt ist, werden durch Vorsetzung eines Fragezeichens hervorgehoben, aber ihr muthmaasslicher Charakter durch die Art der Formel ausgedrückt. Diejenigen Oxyde, welche in dem einen Fall saurer, im anderen Fall basischer Natur sein können, werden durch beide Formeln bezeichnet und endlich diejenigen Verbindungen, die bestimmt von indifferenter Beschaffenheit sind, durch Vorsetzung des Nullzeichens charakterisirt. Endlich ein Fragezeichen hinter der Formel soll ausdrücken, dass das Bestehen einer derartigen Verbindung zweifelhaft oder die Richtigkeit der Formel fraglich ist. Wir hätten uns

eben so gut zur Charakterisirung der basischen, sauren und indifferenten, d. h. ohne Zersetzung nicht zur weiteren chemischen Thätigkeit geeigneten Verbindungen durch die elektrochemische Theorie leiten lassen und für erstere die positive (+), für die zweiten die negative (—) Polarität, für die dritten aber als chemische Indifferenz eine Null als Bezeichnung benutzen können, standen aber hiervon desshalb ab, weil sie leicht zu Druckfehlern und desshalb zu Irrthümern Veranlassung giebt. Nach unserer Bezeichnungsweise, drückt z. B. OFe und O_3Fe_2 die beiden basischen Eisenoxyde, FeO_3 aber die Eisensäure, OFe_4 das indifferente Eisensuboxydul, $ClSn$ das basische Zinnchlorür, d. h. die Chlorobase, $SnCl_2$ das saure Zinnchlorid, d. h. die Chlorosäure des Zinns, SnO_2 das Zinnoxid als Säure, O_2Sn aber als Base aus.

I. Die schweren Metalle.

Das spezifische Gewicht der hierher gehörenden Metalle (Aridium, Blei, Chrom, Eisen, Gold, Iridium, Kadmium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niobium, Osmium, Palladium, Pelopium, Platin, Quecksilber, Rhodium, Ruthenium, Silber, Tantal, Titan, Uran, Vanadin, Wismuth, Wolfram, Zink und Zinn) liegt über 5,0 für die ermittelten Fälle.

A. Elektronegative Metalle.

Die Metalle dieser Abtheilung bilden mit dem Sauerstoff insbesondere und zum Theil sehr mächtige Säuren, obgleich sie auch basische Oxyde, aber doch von nur unbedeutender chemischer Affinität bilden können. Hierher gehören von dem mächtigsten elektronegativen Metall abwärts das Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Tantal, Niobium, Pelopium, Titan und Zinn. Sie sind mit Ausnahme des letzten spröde und strengflüssig, zersetzen das Wasser nur bei der Rothglühhitze, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung von Säuren. Ihre niederen Oxyde sind nur schwache Basen oder von indifferenter Beschaffenheit, die höheren aber Säuren, die gewöhnlich in Wasser unlöslich und dann ohne Reaction auf Pflanzenfarben, alle aber feuerbeständig sind.

Chrom.

$Cr = 26,5$ oder $331,25$.
(vergl. zweite Abth.)

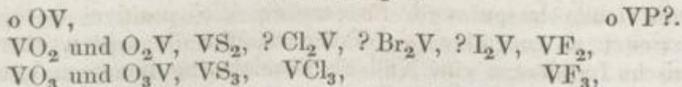
Verbindungen.

$OCr,$	$? ClCr,$	$o Cr_2P.$
O_3Cr_2 und $Cr_2O_3,$	$? S_3Cr_2,$	$? Cr_2Cl_3,$
$CrO_3,$	$CrS_3,$	$? Cr_2Br_3 (I_3),$
$Cr_2O_7?$	$CrCl_3,$	$Cr_2F_3,$
		$CrF_3,$

Vanadin.

V = 68,50 oder 856,25.

Verbindungen.

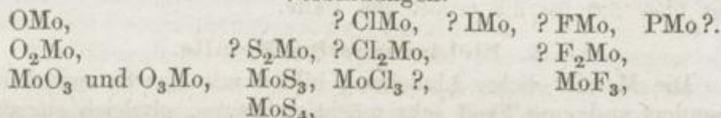


Das Vanadin ist ein sehr seltenes Metall; es findet sich in einigen Eisenerzen und als Vanadsäure (VO₃) im Rothbleierz von Ximapan und im Vanadinit. Es ist spröde, pulverig, silberweiss, unerschmelzbar und ein guter Leiter der Elektrizität, entzündet sich an der Luft beim gelinden Glühen und wird von Salpetersäure mit blauer Farbe gelöst, aber nicht von Schwefelsäure, Salzsäure und Flussspathsäure angegriffen, auch nicht von schmelzenden Alkalien oxydirt; die Vanadsäure kann durch desoxydirende Substanzen zu Vanadigsäure und dem indifferenten Oxyd reducirt werden, aber auch in eine Uebervanadsäure (VO₄?) verwandelt werden.

Molybdän.

Mo = 48,0 oder 600,0.

Verbindungen.

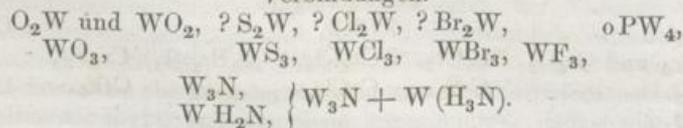


Das Molybdän findet sich geschwefelt als sog. Wasserblei oder Molybdänglanz und als Säure im Gelbbleierz, ist oxydirt silberweiss, stark metallglänzend, hart, spröde, doch in kleinere Stücke zerdrückbar, von 8,62 spec. Gewicht und strengflüssig; es oxydirt sich beim Glühen an der Luft und bei der Einwirkung starker Säuren, löst sich jedoch nicht in Salzsäure und Flusssäure. Die Molybdänsäure findet sich auch natürlich als Molybdänocker und giebt, mit Natron verbunden, durch Glühen mit Salmiak das Molybdänoxyd und, mit Ammoniak verbunden, in Berührung mit Zink und Salzsäure das Molybdänoxydul. Molybdänsäure giebt mit Molybdänoxyd ein wahres Sauerstoffsalz.

Wolfram.

W = 92,0 oder 1150,0

Verbindungen.



Das Wolfram findet sich nur als Säure und zwar mit Eisen- und Manganoxydul im Wolframerz, mit Kalk in Tungstein oder Scheelit und mit Bleioxyd im Scheelbleispath; es ist pulverig und stahlgrau, im geschmolzenen Zustand eisenglänzend und von 17,6 spec. Gewicht, äusserst hart und kaum feilbar, ritzt Quarz und Rubin, ist jedoch selbst spröde, äusserst strengflüssig und von krystallinischem Bruch und verglimmt beim Glühen an der Luft (spielt in der neuesten Zeit eine wichtige Rolle, nemlich zur Fabrikation des Wolframstahls). Die Molybdänsäure findet sich nur sehr selten rein im Mineralreich und giebt durch Glühen des Kalisalzes mit Salmiak das Wolframoxyd, das mit Wolframsäure ein wahres Sauerstoffsalz und dieses mit wolframsaurem Natron ein Doppelsalz bildet.

Ilmenium = Il.

In den Yttrilmenit will Hermann das saure Oxyd eines besonderen Metalles aufgefunden haben und benannte es Ilmensäure, von der H. Rose aber erklärt, dass sie wolframhaltige Niobsäure sei, wogegen der Entdecker bemerkte, dass letzterer ein anderes Mineral in Arbeit gehabt habe.

Tantalmetalle.

In den im Allgemeinen seltenen Fossilien, welche Tantalite benannt werden, fand man fürerst das Tantal auf und betrachtete es als das gemeinschaftliche Metall dieser Fossilien, bis man beobachtete, dass das Metall in den finnländischen Tantaliten, jetzt das eigentliche Tantal, verschieden sei von der metallischen Grundlage der bairischen Tantalite, in denen man zwei besondere Metalle, das Niobium und Pelopium, nachwies. In ihrem chemischen Verhalten und dem Charakter der Verbindungen haben jedoch diese Metalle viel Analogie, wesshalb ihre bekannten Verbindungen sogleich neben einander angeführt werden.

Pelopium.	Niobium.	Tantal
Pe = ?	Nb = ?	Ta = ?

Verbindungen.

PeO_2 ?, NbO_2 ?;
 PeO_3 und O_3Pe , PeCl_3 , NbO_3 und O_3Nb , NbCl_3 ;
 ? TaO_2 ,
 TaO_3 und O_3Ta , TaS_3 , TaCl_3 , TaF_3 .

Das Pelopium kennt man bis jetzt nur als schwarzes Pulver und von seinen Verbindungen auch nur eine Oxydationsstufe, die

Pelopsäure, welche weiss ist und durch Erhitzen in Wasserstoffgas etwas geschwärzt wird, und das gelbe flüchtige Chlorid.

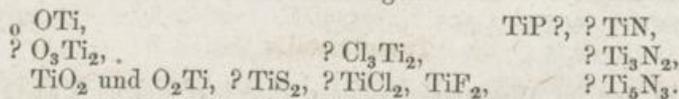
Das Niobium ist schwarz, pulverförmig, verbrennt an der Luft unter starker Erglühung und ist nur in einem Gemenge von Flusssäure mit Salpetersäure löslich; sein bekanntes Oxyd, die Niobsäure, ist weiss und wird beim Erhitzen in Wasserstoffgas mehr geschwärzt als die Pelopsäure; das Chlorid ist weiss, unschmelzbar und wenig flüchtig.

Das Tantal ist pulverig, schwarz, unter dem Polirstahl glänzend stahlgrau und unschmelzbar; an der Luft erhitzt verglimmt es und ist nur in einem Gemisch von Flusssäure mit Salpetersäure löslich. Die Tantalsäure ist weiss und bleibt es auch beim Erhitzen in Wasserstoffgas, die Tantaligsäure hingegen ist dunkelgrau und ritzt Stahl. Tantalchlorid ist gelb, leicht schmelzbar und flüchtig.

Titan.

Ti = 25,25 oder 315,625.

Verbindungen.



Das Titan findet sich als Säure im Rutil, Brookit und Anatas und die Säure mit Kalk und Eisenoxyd verbunden als Titanit, Polymignit, Pyrochlor, Ilmenit, Menakit, Isarin, Titaneisen, Perowskit, Greenovit, Mosandrit, Euxenit, Aeschinit und Oerstedtit und als Fluorid im Warwickit. Es ist dunkelgrau, pulverig, nicht krystallinisch, verbrennt an der Luft oder in Chlorgas erhitzt mit blendender Lichtentwicklung, mit Mennige erhitzt unter explosiver Feuererscheinung, zersetzt Wasser beim Kochen und ist in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung löslich. Die Titansäure bildet zwei Modificationen. Die schönen, stark metallglänzenden, rothen Würfel, welche sich in Hohöfen bilden, wo Titan-haltige Eisenerze ausgeschmolzen werden, sind nicht, wie man früher glaubte, reines Titan, sondern eine höchst merkwürdige Verbindung von Titan-cyanür mit einem besonderen Titanitroid (nemlich $\text{TiCy} + 3 \text{Ti}_5\text{N}$) und lassen sich auch künstlich erzeugen.

Zinn.

Sn = 59,0 oder 737,50.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OSn, ?SSn, ?SeSn, ClSn und SnCl, ?BrSn, ISn und SnI,
 ? O₃Sn₂, ? S₃Sn₂, ? Cl₃Sn₂, Sn₂I₃ ?,
 SnO₂ und O₂Sn, SnS₂, SnSe₂, SnCl₂, SnBr₂,
 SnP₂, SnAs₂, SnSb₂.

B. Edle Metalle.

Die Metalle dieser Abtheilung sind von ihrem am meisten elektronegativen Glied abwärts das Gold, Osmium, Ruthenium, Rhodium, Platin, Palladium, Silber und Quecksilber. Ihr spec. Gewicht liegt über 10,0; sie sind meist stark metallglänzend und von grosser Zähigkeit und alle, mit Ausnahme des schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und flüchtigen Quecksilbers, strengflüssig und feuerbeständig. Sie finden sich niemals oxydirt (wohl Iridium und Osmium mit Chrom- und Eisenoxyd verbunden), sondern stets für sich oder unter einander oder mit Schwefel, Selen und Tellur, Arsen und Antimon und deren Verbindungen mit anderen Elementen, einige (Silber und Quecksilber) auch mit Chlor (Brom und Iod) verbunden. Die edlen Metalle, mit Ausnahme von Osmium und Quecksilber, werden beim Erhitzen mit Sauerstoff nicht verändert und lassen sich mit demselben nur mittelbar verbinden. Die Oxyde werden meist durch die Hitze wieder zersetzt und sind von nur schwach basischer, mehr saurer Beschaffenheit und einige derselben wirkliche Metallsäuren. Sämmtliche edle Metalle werden aus ihren Lösungen durch die elektropositiven Metalle, Oxydulsalze, unvollkommene Säuren und einige organische Verbindungen abgeschieden. (Das Nickel, welches sich gegen Sauerstoff wie das Quecksilber verhält, d. h. bei einer gewissen Temperaturerhöhung an der Luft in Oxyd verwandelt, dieses aber bei stärkerer Erhitzung in seine Bestandtheile zersetzt wird, zeigt doch in anderer Beziehung grosse Aehnlichkeit mit Kobalt und Kupfer, so dass es diesen anzureihen ist.)

Gold.

Au = 196,5 oder 2456,25.
 (vergl. zweite Abth.)

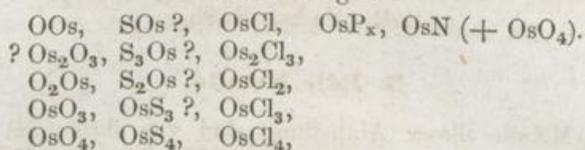
Verbindungen.

? AuO, ? AuS, AuTe, AuCl, AuI,
 O₃Au u. AuO₃, AuS₃, AuCl₃, AuBr₃, AuI₃,
 AuP_x, AuAs_x, AuSb_x.

Osmium.

Os = 99,5 oder 1243,75.

Verbindungen.

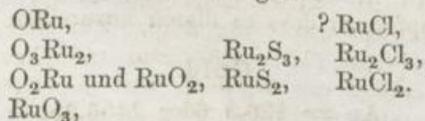


Das Osmium findet sich mit Iridium entweder legirt oder beide Metalle sind, wie im Irit, oxydirt und mit Eisen- und Chromoxyd verbunden. Das gediegene Iridosmium, so wie die oxydirte Verbindung finden sich stets mit den Platinerzen. Es ist entweder compact und dann bläulich weiss und weniger glänzend als Platin, oder porös und pulverig, von 10,0 spec. Gewicht, im Ofenfeuer unschmelzbar und feuerbeständig, entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und ist nur, wenn es schwach geglüht wurde, in Salpetersäure löslich, bleibt aber ausserdem in allen Säuren unveränderlich. Beim Verbrennen oder durch Einwirkung der Salpetersäure unter dem angegebenen Umstand entsteht sogleich die höchste Oxydationsstufe, die Osmiumsäure, aus der durch partielle Desoxydation Osmigsäure (OsO_3) und das Osmiumsesquioxydul (Os_2O_3), das Osmiumoxydul und Osmiumoxyd (OsO und OsO_2) aber nur bei der Zersetzung der Verbindungen der entsprechenden Chloride mit Chlorkalium durch Aetzkali erzeugt werden.

Ruthenium.

Ru = 52,0 oder 650,0.

Verbindungen.



Das Ruthenium findet sich im Iridosmium des Platinerzes und ist schwarz- oder weissgrau, porös, leichter als Iridium; es verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Ruthensesquioxydul (O_3Ru_2) und verwandelt sich beim Glühen mit Salpeter oder ätzenden Alkalien in Ruthensäure (RuO_3); das Ruthenoxydul (ORu) und Ruthenoxyd (RuO_2) werden aus dem entsprechenden Chlorür oder Sulphid durch Aetzkali dargestellt.

Rhodium.

Rh = 52,25 oder 653,125.

Verbindungen.

ORh, ? SRh, ? ClRh, o RhAs_x.
 O₃Rh₂ und Rh₂O₃, ? S₃Rh₂, † Rh₂Cl₃,

Das Rhodium ist ein Bestandtheil der Platinerze und vor dem Knallgasgebläse geschmolzen silberweiss, metallglänzend, spröde und von 11,0 spec. Gewicht; nur als feines Pulver wird es beim Erhitzen an der Luft oxydirt, wird für sich durch keine Säure angegriffen, in der Legirung mit Platin aber durch Königswasser gelöst und auch für sich durch Schmelzen mit reinen, salpetersauren und sauren schwefelsauren Alkalien oxydirt. Seine Oxyde, so wie die Chloride, bilden mehrere intermediäre Verbindungen.

Iridium.

Ir = 98,75 oder 1234,375.

Verbindungen.

OIr, IrS, IrCl, o IrC₂, o IrP_x.
 O₃Ir₂, Ir₂S₃, Ir₂Cl₃,
 O₂Ir, IrS₂, IrCl₂, IrI₂,
 IrO₃, IrS₃, IrCl₃,

Das Iridium findet sich mit Osmium (und Ruthenium) in den verschiedenen Arten des Iridosmiums, auch für sich fast rein, oxydirt im Iridit und mit Platin, Rhodium, Palladium und einigen anderen Metallen im Platinerz. Das gediegen vorkommende Metall ist dimorph, bildet nemlich entweder reguläre Oktaëder oder Rhomboëder, und ist von 21,83 spec. Gewicht; das künstlich geschiedene hingegen ist grau, pulverig, von 15,86 spec. Gewicht und nicht im Knallgasgebläse, wohl aber vor dem Deflagrator schmelzbar, wo es dann weiss und glänzend erscheint und ein spec. Gewicht von 18,68 zeigt. Für sich ist es in allen Säuren nicht und mit Platin legirt nur etwas in Königswasser löslich; durch Glühen mit ätzenden und salpetersauren Alkalien wird es in Iridsesquioxydul (O₃Ir₂) und mit Kochsalz und Chlor in Iridsesquichlorür (Ir₂Cl₃) verwandelt; aus letzterem lassen sich die übrigen Chloride und aus diesen die entsprechenden Oxyde darstellen.

Platin.

Pt = 98,5 oder 1231,25.
 (vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OPt und PtO, ? PtS, ? PtSe, ? PtCl, ? PtBr, ? PtI, PtF₂
 O₂Pt und PtO₂, PtS₂, PtSe₂, PtCl₂, PtBr₂, PtI₂,
 o Pt₃N, o PtC₂, PtB_x, und PtSi_x,
 ? PtAs und PtSb_x.

Palladium.

Pd = 53,25 oder 665,675.

Verbindungen.

o OPd₂

o PdC, o PdP_x,
 ? PdAs_x u. ? PdSb_x.

OPd

PdCl, PdBr, PdI,

O₂Pd u. PdO₂, ? PdS₂, ? PdSe, PdCl₂,

Das Palladium findet sich für sich und ziemlich rein in Platin-
 erzen, von denen es auch ein integrierender Bestandtheil ist; ferner
 mit Gold und mit Gold und Silber, ist rücksichtlich der Farbe
 und der Geschmeidigkeit dem Silber sehr ähnlich (das natürliche
 ist dimorph), geschmolzen von 11,3, gewalzt aber von 11,8 spec.
 Gewicht und äusserst strengflüssig, aber schweisbar. Beim Er-
 hitzen an der Luft läuft es an, wird aber in der Weissglühhitze
 wieder blank, und verbrennt im Knallgasgebläse unter lebhaftem
 rothem Funkensprühen zu Palladiumoxydul (OPd); das Metall
 löst sich in kalter Salpetersäure und Salpetersäure, auch langsam
 in erhitzter Schwefelsäure, und wird beim Schmelzen mit Kali
 oder Salpeter oxydirt. Das Palladiumoxyd (O₂Pd) wird
 durch Zersetzung des Chlorides und dieses durch Zersetzung des
 Sulphides, letzteres aber durch Glühen des Metalles mit Schwefel
 gewonnen.

Silber.

Ag = 108,0 oder 1350,0.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

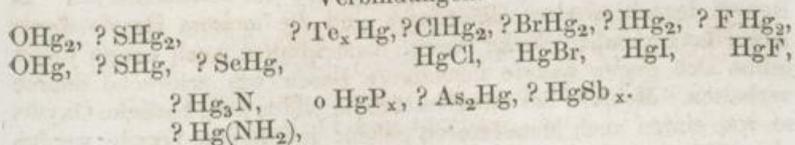
OAg₂, ? ClAg₂,
 OAg, SAg, SeAg, TeAg, AgCl, AgBr, AgI, ? AgC, ? AgP ?,
 o O₂Ag, AgSe₂, ? AgC₂, ? AgP₂?,
 ? Ag₂As?, ? Ag(4 u. 6)Sb, ? AgSi?.

Quecksilber.

Hg = 100,0 oder 1250,0.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

**C. Uedle Schwermetalle.**

Als unedle Metalle werden das Aridium, Blei, Eisen, Kadmium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Uran und Wismuth betrachtet, deren spec. Gewicht zwischen 6,0 und 12,0 liegt. Sie sind (Aridium?) ausgezeichnet metallglänzend, lassen sich in Betracht ihrer Schmelzbarkeit in leicht schmelzbare Schwermetalle, wohin Zink, Kadmium, Blei und Wismuth gehören, die auch sämmtlich bei stärkerer Erhitzung flüchtig sind, und in schwer schmelzbare Schwermetalle, wohin Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer und Uran gehören, eintheilen; unter den letzteren finden sich die einzigen Metalle, denen Magnetismus ertheilt werden kann und die man als magnetische Metalle zu einer Gruppe vereinigen könnte (nemlich das Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan), wenn sie sonst in chemischer Beziehung Analogien zeigen würden; diese finden aber nur zwischen Kobalt und Nickel statt, obgleich diese nebst den von Eisen und Mangan in ihren basischen Oxydulen Isomorphie zeigen, aber dieselbe auch mit dem Zinkoxyd und Kupferoxyd und selbst der Magnesia theilen. Es ist überhaupt schwierig, die unedlen Metalle zu Folge eines gleichen chemischen Verhaltens zu gruppieren, da sie, wenn auch ihre Verbindungen in einer Weise Aehnlichkeiten haben, doch in anderer bedeutende Abweichungen zeigen und dieser zu Folge anders gruppiert werden müssten.

Die unedlen Metalle werden sämmtlich beim Erhitzen an der Luft oxydirt und mehrere verbrennen dabei, andere beim Erhitzen in Sauerstoffgas mit starker Lichtentwicklung; das Wasser zersetzen sie aber nur bei hoher Temperatur oder unter Mitwirkung von Säuren. Durch Salpetersäure werden sie sämmtlich oxydirt und aufgelöst. Die Oxyde der unedlen Metalle sind meist farbig, doch ihre Hydrate dagegen heller oder selbst weiss; durch Glühen verlieren nur einige der höheren Oxydationsstufen einen Theil des Sauerstoffs (nur Nickel entlässt denselben gänzlich und kann desshalb als Uebergangsglied von den edlen zu den unedlen Metallen betrachtet werden); alle Oxyde werden durch Erhitzen mit Wasserstoff oder Kohle vollständig desoxydirt. Die Oxyde sind sämmtlich in Wasser unlöslich und desshalb (mit

Zink und Kadmium.

Zn = 32,75 oder 409,375 und Cd = 56,0 oder 700,0.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OZn_2 u. o O_2Zn ; OZn u. ZnO , ? SZn , ? SeZn , ? TeZn , ZnCl ,
o OCd_2 , OCd ? SCd , ? ClCd ,
 ZnBr , ZnI , ZnF , ZnN ?, o ZnC_x , o Zn_3P , ? ZnAs_x u. ? ZnSb_x .
? BrCd , ? ICd , ? FCd , CdN_x ?, Cd_xP ?

Blei.

Pb = 103,5 oder 1293,75.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OPb_2 , o O_4Pb_3 , o SPb_2 (u. 4),
 OPb u. PbO , ? SPb , ? SePb , ? TePb , ? ClPb , PbBr ,
 PbO_2 , ? PbS_5 ,
 PbI , ? FPb , o PPb_2 (u. 3), ? PbAs , ? SbPb_2 (u. 4), o Pb_xSi .

Wismuth.

Bi = 107,0 oder 1337,50.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OBi_2 , o O_2Bi , ? SBI ,
 O_3Bi_2 , ? S_3Bi_2 , ? Se_3Bi_2 , ? Te_3Bi_2 , ? Cl_3Bi_2 , ? Br_3Bi_2 ,
 Bi_2O_5 ,
? I_3Bi_2 , ? F_3Bi_2 ,
 Bi_xP , Bi_xAs , Bi_xSb .

Uran.

U = 60,0 oder 750,0.

Verbindungen.

o O_3U_4 , ? Cl_3U_4 ,
 OU u. UO , ? SU , ? ClU , ? BrU , ? IU ,
 O_3U_2 u. U_2O_3 , ? Cl_3U_2 , ? U_2F_3 .

Das Uran findet sich selten und nur oxydirt im Uranocker (U_2O_3) und in der Pechblende oder dem Uranpecherz (U_3O_4 oder $\text{UO} + \text{U}_2\text{O}_3$), auch mit einigen Säuren verbunden. Es stellt ein schwarzes Pulver oder zusammen geschweisste, silberglänzende,

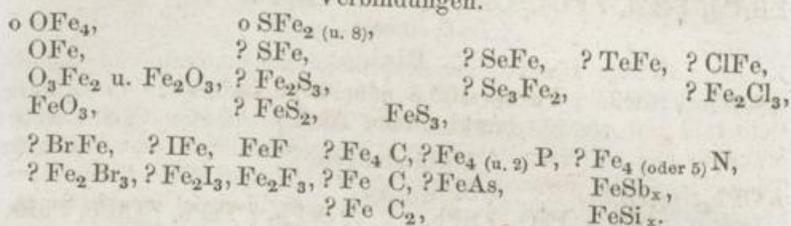
feilbare und anscheinend etwas ductile Fäden und Blätter dar, verbrennt an der Luft erhitzt unter lebhaftem Glanz zu Uranoxyd-oxydul und wird vom Wasser nur unter Mitwirkung von Säuren in Uranoxydul (UO) verwandelt, das als dauernd schwarze Farbe bei der Porzellanmalerei verwendet wird.

Eisen.

Fe = 28,0 oder 350,0.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.



Aridium.

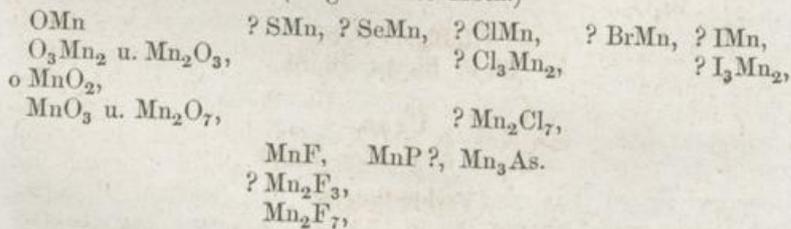
Ad ?

Die Existenz dieses von Ullgren in einem schwedischen Chromeisenstein aufgefundenen zwischen dem Eisen und Cerer eingereihten Metalles ist nach Bahr problematisch.

Mangan.

Mn = 27,5 oder 343,75.

(vergl. zweite Abth.)



II. Die leichten Metalle.

Das spec. Gewicht der hierher gehörenden Metalle (Aluminium, Baryum, Beryllium, Calcium, Cerer, Didym, Erbium, Kalium, Lanthan, Lithium, Magnesium, Natrium, Norium, Strontium, Ter-

bium, Thorium, Yttrium und Zirkonium, nebst dem zusammengesetzten Ammonium) liegt unter 5,0. Nach dem Verhalten der Oxyde der Leichtmetalle gegen Wasser lassen sich dieselben in zwei Reihen gruppieren, nemlich in Leichtmetalle mit unlöslichen Oxyden und in solche mit löslichen Oxyden. In den Oxyden ist (mit Ausnahme der Superoxyde) der basische Charakter streng ausgedrückt, wenn auch einige der basischen Oxyde mitunter die Rolle einer Säure spielen können.

A) Leichtmetalle mit in Wasser unlöslichen Oxyden.

Erdmetalle.

Die Metalle dieser Reihe sind theils geschmolzen und metallglänzend, theils pulverförmig und nehmen auch dann unter dem Polirstahl nur wenig Glanz an, zum Theil leicht, zum Theil schwer brennbar und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur oder unter Mitwirkung von Säuren. Die hierher gehörenden Metalle sind das Alumium, Beryllium, Cerer, Didym, Erbium, Lanthan, Norium, Terbium, Thorium und Zirkonium. Die Oxyde derselben sind erdarter Beschaffenheit, wesshalb sie auch im Allgemeinen Erden und ihre metallischen Grundlagen Erdmetalle genannt werden, und mit Ausnahme des Didym und Cereroxydes und der Erbinerde weiss. Nach dem gemeinschaftlichen Charakter dieser Oxyde zerfallen die Erdmetalle in drei Unterabtheilungen, nemlich in Metalle mit den schweren Metalloxyden ähnlichen Erden, in solche mit thonartigen Erden und in solche mit Erden im engeren Sinn.

1) Leichtmetalle mit den schweren Metalloxyden ähnlichen Erden.

Als solche sind das Cerer, Didym und Lanthan zu betrachten, die sich besonders noch dadurch charakterisiren, dass sie im oxydirten Zustand stets mit einander vorkommen (im Cerit). Das Cerer bildet noch zwei bestimmte basische Oxyde, von denen das niedrigere analog dem Mangan und Eisenoxydul schon durch den Zutritt der Luft in das höhere übergeht, und macht demnach das Uebergangsglied von den schweren zu den leichten Metallen. Das Didym und Lanthan bilden nur ein, ersteres aber ein farbiges basisches Oxyd.

Cerer.

Ce = 47,25 oder 590,625.

Verbindungen.

OCe, ? SCe, ? SeCe, ? ClCe, ? BrCe, ? ICe, ? FCe, Ce_xP,
O₃Ce₂ u. Ce₂O₃, S₃Ce₂, ? Cl₃Ce₂, Ce₂F₃.

Das Cerer findet sich mit Lanthan und Didym im Cerit oxydirt, ferner im Gadolinit und Orthit und als ein Oxyfluorid (Ce_2F_3 , Ce_2O_3 , 3 HO) im Fluorcerium, und mit Fluorcalcium und Fluoryttrium im Ytrocercit; es ist chocoladenbraun und pulverig, unter dem Polirstahl nur wenig glänzend und stahlgrau, luftbeständig, verbrennt beim gelinden Erhitzen an der Luft und wird nicht von kaltem, wohl aber von kochendem Wasser und von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung oxydirt.

Didym und Lanthan.

Di = 49,5 oder 618,75 und La = 47,0 oder 587,5.

Verbindungen.

ODi,

OLa, ? CILa, ? SLa.

Das Didym ist jetzt nur als Oxyd bekannt. Das Lanthan ist dunkel bleifarben, metallglänzend und weich, wird schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und durch Wasser oxydirt und verglimmt beim Erhitzen an der Luft zunderartig.

2) Leichtmetalle mit thonähnlichen Erden.

Als solche sind neben dem Repräsentanten dieser Gruppe, dem Alumium, das Beryllium und Zirkonium nebst dem mit letzterem vorkommenden noch ziemlich unbekanntem Norium zu betrachten. Die Oxyde dieser Metalle (Norium?) sind der Formel Me_2O_3 entsprechend zusammengesetzt und können als schwache Säuren auftreten; sie lassen sich auch recht passend von den übrigen Erden als edle Erden unterscheiden und ihre metallischen Grundlagen als edle Erdmetalle betrachten, denn aus jenen bestehen sehr geschätzte Edelsteine, wie aus der Thonerde der Rubin und Saphir, aus Beryllerde die Berylle und Smaragde, aus Zirkonerde die Hyacinthe und Zirkone.

Alumium.

Al = 13,75 oder 163,875.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

O_3Al_2 u. Al_2O_3 , ? Al_2S_3 ?, ? Al_2Se_3 ?, Al_2Cl_3 , ? Al_2Br_3 , Al_2F_3 , Al_xP .

Beryllium und Zirkonium.

Be = 7,0 oder 87,5 und Zr = 33,5 oder 418,75.

Verbindungen.

O_3Be_2 u. Be_2O_3 , Br_2S_3 ?, Be_2Se_3 ?, ? Cl_3Be_2 ?, ? Br_3Be_2 ?, ? I_3Be_2 ?, Be_2F_3 , Be_xP .
 O_3Zr_2 u. Zr_2O_3 , Zr_2S_3 ?, ? Cl_3Zr_2 ?, ? Br_3Zr_2 , Zr_2F_3 .

Das Beryllium, auch Glycium benannt, weil die Salze einen süßlichen Geschmack haben, findet sich oxydirt im Beryll, Smaragd, Chrysoberyll, Helvin und Phenakit mit kiesel-saurer Thonerde oder Manganoxydul und Eisenoxyd; es ist dunkelgrau, beim starken Druck metallglänzend, verändert sich nicht an der Luft und im Wasser, verbrennt beim Glühen mit glänzender Lichtentwicklung zu Beryllerde und wird durch Säuren und Alkalien unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Das Zirkonium findet sich oxydirt in dem Zirkon oder Hyacinth, im Eudialyt und Oerstedtit; es ist schwarz, kohleähnlich, unter dem Polirstahl eisengrau und von dunklem Metallglanz; es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft oder in Wasser, verbrennt aber noch vor dem Glühen ruhig mit starkem Glanz zu Zirkonerde, und wird von Säuren und Alkalien gelöst.

In den norwegischen Zirkonen findet sich neben der Zirkonerde auch das Oxyd des Noriums, die Norerde.

3) Leichtmetalle der eigentlichen Erden.

Die Metalle dieser Art sind das Thorium und Yttrium, neben welchem noch zwei analoge, das Erbium und Terbium, aufgefunden worden sind. Die Oxyde dieser Metalle haben als Hydrate die Eigenschaft, ohne in Wasser auflöslich zu sein, stark alkalisch zu reagiren.

Thorium und Yttrium.

Th = 59,5 oder 743,75 und Y = 32,25 oder 403,125.

Verbindungen.

OTh, ? STh, ? ClTh, ? BrTh, ? FTh, Th_xP.

OY, ? SY, ? SeY, YCl, ? YBr, ? YI, YF, Y_xP.

Das Thorium findet sich oxydirt und mit Kieselsäure verbunden im Thorit, Pyrochlor und Monazit; es ist dunkelbleigrau, pulverig, unter dem Polirstahl nur wenig metallglänzend, wird nicht von Wasser verändert, verbrennt noch vor beginnendem Glühen an der Luft mit lebhaftem Licht zu Thorerde und wird wohl von Säuren, aber nicht von Alkalien oxydirt.

Das Yttrium findet sich oxydirt im Gadolinit, Orthit, Pyrorthit, Polymignit, Yttrotantalit, Euxenit und Fergusonit, mit Fluor verbunden im Ytrocercit. Seine frühere Beschreibung ist wohl nicht mehr maassgebend, da es mit Terbium und Erbium verbunden war; dieses Gemenge wird als schuppig, eisengrau, von dunklerem Metallglanz als Alumium, unveränderlich an der Luft und im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Licht brennbar

die Erdalkalimetalle. Bei denselben zeigt sich in Bezug auf das Sättigungsverhältniss und die Affinitätsintensität wieder dieselbe Erscheinung, wie bei den dreigliedrigen Gruppen der Nichtmetalle, dass nemlich das Mischungsgewicht der beiden äussersten Factoren zusammen addirt und durch 2 dividirt das Mischungsgewicht des mittelsten Gliedes ergibt und dass dieses auch in der Intensität seiner Affinität zu anderen Elementen zwischen den beiden äussersten Factoren liegt, dass aber die Intensität der Affinität zur Sättigungscapacität nicht wie bei den Salz- und Kieszeugern im umgekehrten, sondern im geraden Verhältniss steht, dass sie nemlich hier um so stärker ist, je höher das Mischungsgewicht liegt. Mit Weglassung der Zahlen des spec. Gewichtes, für welche die Anhaltepunkte fehlen, d. h. die noch nicht ermittelt sind, lassen sich die Sättigungsverhältnisse und die Affinitätsintensität nachstehend veranschaulichen.

	Mischungsgewicht.	Affinitätsintensität.
für Calcium gefunden	20,0	1
„ Baryum „	68,5	3
	88,5	4
dividirt durch 2, also		
für Strontium berechnet	44,2, gef. 43,75;	2

Ueber den Unterschied der erdigen von reinen Alkalien s. folgende Gruppe.

2) Alkalimetalle.

Lithium, Natrium, Kalium,
 Li = 7,0 od. 87,50. Na = 23,0 od. 287,50. K = 39,25 od. 490,625.
 (vergl. über Natrium und Kalium in der zweiten Abth.)

Verbindungen:

OLi u. o O₂Li, CLi, FLi;
 o ONa₂, ONa u. o O₂Na, ClNa, BrNa, INa, FNa, NaP?, NaAs?,
 o OK₂, OK u. o O₂K, ClK, BrK, IK, FK, KP?, KAs?,
 NaSb?, Na_xSi?;
 KSb?, K_xB, K_xSi;

Verbindungen mit Kieszeugern:

SLi, ? LiS₅;
 SNa, ? NaS₂, ? NaS₃, ? NaS₄, ? NaS₅, TeNa;
 SK, ? KS₂, ? KS₃, ? K₂S₇, ? KS₄, ? K₂S₉, KS₅, SeK, TeK.

Die Oxyde dieser drei Metalle heissen reine Alkalien oder auch Alkalien im engsten Sinn, und werden in Gemeinschaft mit den erdigen Alkalien als feuerbeständige Körper (zum

Unterschied von dem Ammoniumoxyd oder flüchtigen Alkali und von den ebenfalls flüchtigen oder doch verbrennenden Pflanzenalkalien oder organischen Basen) die feuerbeständigen Alkalien genannt. Die Alkalimetalle bilden ebenfalls in Betreff ihres Sättigungsverhältnisses und der Mächtigkeit ihrer Affinität eine streng abgeschlossene Gruppe, in der auch wiederum dasjenige Glied, das die höchste chemische Verhältnisszahl hat, die stärkste Verwandtschaft zu anderen Stoffen zeigt, denn

	Mischungsgewicht.	Affinitätsintensität.
für Lithium gefunden	7,0	1
„ Kalium „	39,00	3
	46	4
dividirt durch 2, also		
für Natrium berechnet	23, (gef. 23,0);	2

Die Alkalien zeichnen sich durch ihre sehr starke Löslichkeit in Wasser und Weingeist und durch ihre ungemein ätzende Beschaffenheit schon vor den Erdalkalien aus, die im Allgemeinen weit schwieriger in Wasser und gar nicht in Weingeist löslich sind, auch im Verhältniss ihrer Löslichkeit in Wasser weniger ätzend wirken. Am auffallendsten unterscheiden sich aber die Alkalien und die Erdalkalien in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure und Kohlensäure, denn während erstere mit genannten Säuren in Wasser leicht (Lithion mit Kohlensäure nur etwas schwer) lösliche Salze bilden, sind die Salze der Erdalkalien mit Kohlensäure und Schwefelsäure gänzlich oder beinahe gänzlich unlöslich in Wasser. Eben so, wie sich die reinen und erdigen Alkalien gegen Wasser verhalten, zeigen sich die niedrigsten Schwefelungsstufen ihrer metallischen Radicale verschieden, denn die Schwefelalkalimetalle lösen sich sehr leicht, die Schwefelerdalkalimetalle aber weit schwieriger in Wasser.

Das Lithium findet sich nur selten im Mineralreich und zwar oxydirt im Petalit, Lithonspodumen, Lithonglimmer, Amblygonit, Triphyllin, Lepidolith, Apyrit und in einer Art Turmalin, auch als Bestandtheil mancher Mineralwässer.

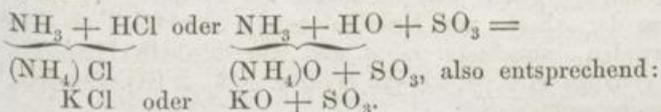
Ammonium.

NH_4 oder Am = 18,0 oder 225,0
(vergl. zweite Abth.)

Wir beschliessen die Darlegung der verschiedenen Arten und Eigenschaften der Elemente oder einfachen Radicale und ihrer binären Verbindungen mit der Betrachtung eines zusammengesetzten Körpers, des Ammoniums, das zwar für sich noch unbekannt, aber in seinen Verbindungen so genau studirt ist, dass

man es als ein zusammengesetztes Radical und zwar als ein metallisches Radical betrachten muss. Das Ammonium gehört demnach eigentlich in die Chemie der zusammengesetzten Radicale; da es aber in seinen Verbindungen durchaus den Charakter eines Metalles und zwar eines Alkalimetalles zeigt, so ist seine Zusammenstellung mit den Alkalimetallen, wie es fast allgemein geschieht, gewiss gerechtfertigt und wird mit ihm der Uebergang zu der Chemie der zusammengesetzten Radicale gebildet.

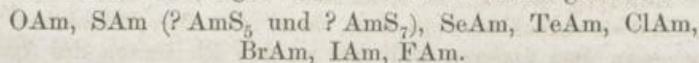
Das Ammoniak (NH_3) verbindet sich mit den Wasserstoffsäuren der Kies- und Salzzeuger, unter Gegenwart von Wasser auch mit Sauerstoffsäuren; in beiden Fällen entstehen Verbindungen, die den allgemeinen Charakter der Haloidsalze und der Sauerstoffsalze, im Besonderen den der Haloidsalze und Sauerstoffsalze der Alkalimetalle besitzen. Betrachtet man nun die empirische Zusammensetzung der durch eine Wasserstoffsäure und der durch eine Sauerstoffsäure und Wasser mit Ammoniak erzeugten Verbindungen mit der rationellen Zusammensetzung der Verbindungen eines Alkalimetalles mit einem Salz- oder Kieszeuger und desselben Metalles als Oxyd mit einer Sauerstoffsäure, z. B. für die Ammoniakverbindungen die mit Chlorwasserstoff ($\text{N}_3\text{H} + \text{ClH}$) und die mit Wasser und Schwefelsäure ($\text{NH}_3 + \text{HO} + \text{SO}_3$) und für die Alkalimetallverbindungen das Chlorkalium (KCl) und das schwefelsaure Kali ($\text{KO} + \text{SO}_3$), so stellt sich, wenn man den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure in dem einen oder den Wasserstoff des Wassers in dem anderen Fall mit zu den Elementen des Ammoniaks rechnet, die vollkommenste Analogie in der Zusammensetzung der Ammoniakverbindungen und der Kaliumverbindungen heraus; denn



Die Analogie zwischen dem Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorkalium erscheint sofort unzweifelhaft, weniger die zwischen dem Schwefelsäure-Ammoniak und dem schwefelsauren Kali. Sie wird es aber ebenfalls, wenn in Erwägung gezogen wird, dass der Schwefelsäure-Ammoniak-Wasser-Verbindung durchaus nicht das Wasser entzogen werden kann, ohne sie gänzlich zu zersetzen und dass eben diese Verbindung genau den Charakter eines Sauerstoffsalzes hat und sich wesentlich von derjenigen unterscheidet, die bei der Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf wasserfreie Schwefelsäure entsteht, welche durchaus nicht den Charakter eines Sauerstoffsalzes hat. Ferner spricht für die Ansicht der Existenz

von NH_4 in den gewöhnlichen Ammoniakverbindungen, dass dieser elementare Complexus bei der Zersetzung mit anderen Haloidsalzen oder Sauerstoffsalzen durch doppelte Wahlverwandschaft als Ganzes ausgetauscht wird, z. B. $(\text{NH}_4) \text{Cl} + \text{KS} = (\text{NH}_4) \text{S} + \text{KCl}$ oder $(\text{NH}_4) \text{O}, \text{SO}_3 + \text{CaO}, \text{NO}_5 = (\text{NH}_4) \text{O}, \text{NO}_5 + \text{CaO}, \text{SO}_3$ oder, zwischen einem Haloidsalz und einem Sauerstoffsalz, $(\text{NH}_4) \text{Cl} + \text{AgO}, \text{NO}_5 = \text{AgCl} + (\text{NH}_4) \text{O}, \text{NO}_5$. Endlich aber lässt sich auf galvanischem Wege oder durch Zersetzung in Folge gegenseitiger Anziehung der Complexus NH_4 mit Quecksilber zu einem wirklichen Amalgam verbinden. Wird nemlich Quecksilber und ein Ammoniak Salz mit dem galvanischen Strom in Verbindung oder Kaliumamalgam ($\text{Hg}^x \text{K}$) mit einer concentrirten Lösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak (Salmiak) in Berührung gebracht, so schwillt es in beiden Fällen ungemein auf und stellt, ohne das metallische Ansehen zu verlieren, eine butterweiche Masse dar, die aber bald wieder mit Hinterlassung von reinem Quecksilber in ein Gemenge von Ammoniakgas und Wasserstoffgas zerfällt, das als Ganzes zusammengerechnet NH_4 giebt.

Dieser Complexus NH_4 lässt sich also auch nach seinem Verhalten gegen Quecksilber als ein metallisches, aber zusammengesetztes Radical betrachten und wird seine Benennung durch Ammonium und seine Zusammensetzung durch NH_4 oder als Radical durch Am ausgedrückt. Seine Verbindungen sind:



Das Oxyd ist für sich ebenfalls unbekannt, denn die möglichst gesättigte wässrige Ammoniakflüssigkeit, in der man es aber wegen ihres Verhaltens gegen die Lösungen der Metalle, welche mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle sämmtlich als Oxyde gefällt werden, annehmen muss und die deshalb flüchtiges Alkali genannt wird, ist als ein Hydrat ($\text{NH}_3, 3 \text{HO}$ oder $\text{NH}_4 \text{O}, 2 \text{HO}$) zu betrachten.

Chemie der zusammengesetzten Radicale.

Organische Chemie.

In dem letzten Artikel der Betrachtung der Metalle haben wir in dem Ammonium einen Körper kennen lernen, welcher als ein zusammengesetzter für sich noch unbekannter Stoff gegen die Elemente sich selbst als solches verhält und mit diesen, analog den Metallen, eine Reihe von Verbindungen bildet, die ihrer Zusammensetzung und Natur nach den Haloid- und Amphidsalzen der Metalle genau entsprechen. Man war mit der Erkenntniss