

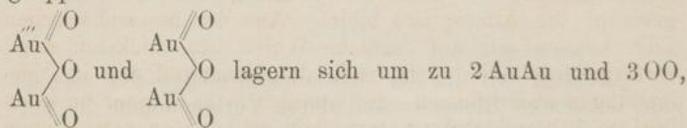
A n h a n g.

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:

$PtCl_4$ giebt $PtCl_2$ und $ClCl$.

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:

$H^{\ominus}S^{\ominus}H$ und $Cl^{\ominus}Cu^{\ominus}Cl$ setzen sich um zu $Cu^{\ominus}S$ und HCl , HCl .

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, Na_2SiF_6 , das Titan aus dem Titanfluorkalium, K_2TiF_6 , das Zirkon aus dem Zirkonfluorkalium, K_2ZrF_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 3×16
Tellur	-	128	-	49, - 3×16 .
Kohlenstoff	Atomgewicht	12	Differenz	16.
Silicium	-	28	-	-

Lithium	Atomgewicht	7	Differenz	16
Natrium	-	23	-	16.1
Kalium	-	39.1	-	46.3, fast gleich 3×16
Rubidium	-	85.4	-	47.6, - - 3×16 .
Cäsium	-	133	-	
Calcium	Atomgewicht	40	Differenz	47.5
Strontium	-	-	87.5	49.5
Barium	-	-	137	

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 ₄ RO ₂	RH ₃ R ₃ O ₅	RH ₂ RO ₃	RH R ₃ O ₇	R ₃ H RO ₄
R ₂ O	RO	R ₃ O ₃					
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 dunkeln 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.

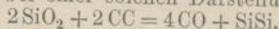
Darstellung der Verbindungen.

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.

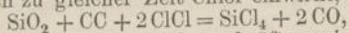
Ein einziges Beispiel wird uns Aufschluss über diesen Vorgang zu geben vermögen. Das Silicium kann nicht durch Kohle aus dem Kieselsäureanhydrid hergestellt werden. Denn wenn wir den Vorgang erwägen, der bei einer solchen Darstellung eintritt:



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.

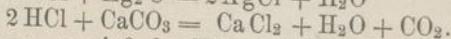
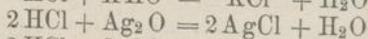
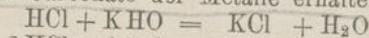
Dazu kommt als wesentliches Moment, dass die so darstellbaren Chloride bei der hohen Temperatur, bei welcher die Reaction sich vollzieht, flüchtig sind, während die Elemente selbst (Si, B, Al etc.) nicht flüchtig sind, dass daher ein Gleichgewichtszustand zwischen den Anziehungskräften der verschiedenen 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.

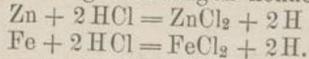
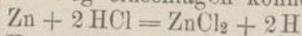
Eine zweite Abänderung derselben Methode zur Darstellung von Chloriden durch directe Vereinigung von Chlor und einem anderen Element ist noch zu erwähnen. Wie bei dem eben erwähnten Modus man die Reindarstellung des betreffenden Elements umging, dasselbe erst mit Hilfe von Chlor sich bilden liess, um 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 NOCl und 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. KCl , 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.

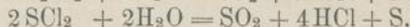
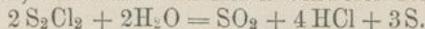
Manche Chloride (Kaliumchlorid, Natriumchlorid) finden sich fertig gebildet in der Natur vor und bedürfen höchstens der Reinigung von fremden Beimengungen.

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° . 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. Phosphorichlorid, 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 Cl_3 , und wird durch Wasser in Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt. Das Arsenrichlorid, AsCl_3 , ist unzersetzt flüchtig und zersetzt sich durch Wasser in Arsenigsäureanhydrid und Salzsäure. (Arsenpentachlorid ist nicht bekannt.) Antimontrichlorid, SbCl_3 (feste butterartige Masse), destillirt ohne Zersetzung und zersetzt sich durch Wasser zuerst in SbOCl , schliesslich zu HSbO_2 . Antimonpentachlorid, SbCl_5 , ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und zersetzt sich durch Wasser zu Antimonsäure und Salzsäure. Wismuthchlorid, BiCl_3 , ist flüchtig und wird durch Wasser in 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 H_2O 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.

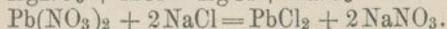
Wasserfrei krystallisiren die Chloride der Alkalien (KCl , NaCl , LiCl , RbCl , CsCl , NH_4Cl), nur Lithiumchlorid krystallisirt unter 10° mit 2 Mol. H_2O , und Natriumchlorid unter -10° ebenfalls mit 2 H_2O . Ferner Silberchlorid AgCl , Bleichlorid PbCl_2 , Quecksilberchlorür und -chlorid HgCl und HgCl_2 , Thalliumchlorür TlCl , und die Chloride der Platinmetalle. Endlich Kupferchlorür und Goldchlorür.

Mit Krystallwasser krystallisiren:

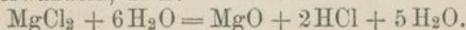
- 1) mit einem H_2O : Zinkchlorid, ZnCl_2 , und Thalliumchlorid, TlCl_3 ;
- 2) mit zwei H_2O : Bariumchlorid, BaCl_2 , Cadmiumchlorid, CdCl_2 , Kupferchlorid, CuCl_2 (und Zinnchlorür, SnCl_2);
- 3) mit vier H_2O : Berylliumchlorid, BeCl_2 , Eisenchlorür, FeCl_2 , Manganchlorür, MnCl_2 ;
- 4) mit sechs H_2O : Strontiumchlorid, SrCl_2 , Calciumchlorid, CaCl_2 , Nickelchlorid, NiCl_2 , Kobaltchlorid, CoCl_2 ;
- 5) mit zwölf H_2O : Eisenchlorid, Fe_2Cl_6 , Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6 , Chromchlorid, Cr_2Cl_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 (PtCl_4 in PtCl_2 , AuCl_3 in AuCl , CuCl_2 in CuCl etc.).

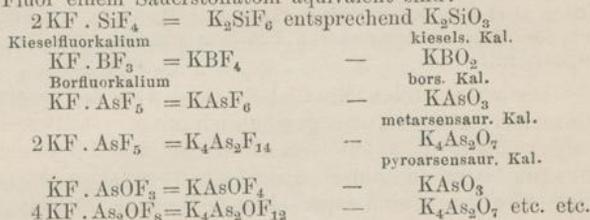
Durch Glühen im Wasserstoffstrome werden nur wenige Chloride zu Metallen reducirt, stets aber chlorreichere Verbindungen in chlorärmere verwandelt, z. B. Cr_2Cl_6 in CrCl_2 .

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 Sauerstoffsalzen, 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 H_2SiO_3 entspricht, $\text{HF} \cdot \text{BF}_3 = \text{HBF}_4$, Borfluorwasserstoffsäure, analog 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.

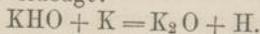
Der Sauerstoff verbindet sich direct bei gewöhnlicher Temperatur mit fast keinem Elemente (wenn nebenhergehende Einflüsse, wie Feuchtigkeit und Kohlensäure, ausgeschlossen sind), in hoher Temperatur dagegen mit fast allen Elementen, mit Ausnahme von Chlor, Brom, Jod, Fluor, Stickstoff und den sog. edlen 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 .

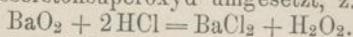
Durch Chlor werden die Oxyde meist weder in der Kälte, noch in der Hitze verändert, nur die Oxydule verbinden sich schon in der Kälte direct mit ihm zu Oxychloriden, z. B. SnO zu $SnOCl_2$, FeO zu $Fe_2O_2Cl_2$ etc. In gleicher Richtung wirken Brom und Jod. Bei Gegenwart von Wasser wirkt das Chlor nur 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.

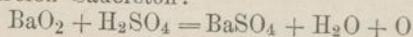


Von den indifferenten Oxyden werden die des Stickstoffs durch Reduction der Salpetersäure erhalten. Die der Metalle, welche hauptsächlich Superoxyde sind, werden meist durch schwaches Erhitzen der basischen Oxyde an der Luft oder im Sauerstoffstrom erzeugt, z. B. Bariumsuperoxyd

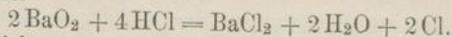
Calciumsuperoxyd, Mennige etc. Bleisuperoxyd wird erst aus der auf die eben beschriebene Weise zu erhaltenden Mennige (durch Zersetzung derselben mittelst Salpetersäure) dargestellt. Endlich ist Silbersuperoxyd nur durch nascirenden Sauerstoff zu gewinnen, wenn eine Silberplatte als positiver Pol in 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:



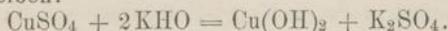
Es darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass der Sauerstoff und das Chlor bei dieser Reaction nur der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in concentrirtem Zustande ihre Entstehung verdanken.

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, SO_2 , Kohlensäureanhydrid, CO_2 , Chromsäureanhydrid, CrO_3 , Arsenigsäureanhydrid, As_2O_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.

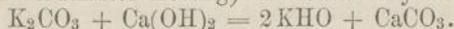
4. Hydrate.

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.

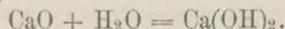
Die Darstellung der Hydrate geschieht bei den Nichtalkalien durch Einwirkung der alkalischen Hydrate auf ein Salz derselben:



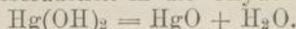
Die Alkalihydrate werden ihrerseits durch Kochen ihrer Carbonate (in verdünnter Lösung) mit Calciumhydrat erhalten:



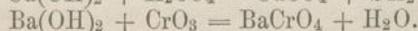
Das Calciumhydrat (gelöschter Kalk) endlich wird durch Einwirkung des Wassers auf das Calciumoxyd (gebrannter Kalk) dargestellt:



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.

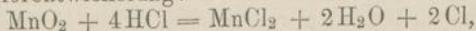
Was die Darstellung der Säuren betrifft, so versteht es sich von selbst, dass sie durch Zuführung von Sauerstoff zu anderen Elementen bei Gegenwart von Wasser (um den Wasserstoff zu liefern) erzeugt werden. Die Wege jedoch, welche man zur Erreichung dieses Zieles einschlägt, sind sehr verschieden. Entweder 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.

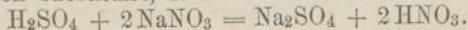
Chemische Wirkung der wichtigsten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure).

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:

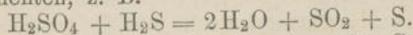


ebenso reducirt sie Uebermangansäure und Chromsäureanhydrid unter Chlorentwicklung. Es ist also stets ihr Wasserstoff, welcher sich mit dem Sauerstoff der anderen Verbindungen vereinigt. Alle Metalle, mit Ausnahme von Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und den Platinmetallen, löst sie mit Leichtigkeit 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.

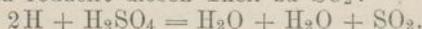


Daher kommt es auch, dass heisse concentrirte Schwefelsäure durch nascirenden Wasserstoff zu Schwefligsäureanhydrid reducirt wird. Die heisse concentrirte Schwefelsäure vermag nämlich viele Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, Silber zu

Sulfaten aufzulösen, dabei müsste, da das Metall den Wasserstoff der Säure ersetzt, Wasserstoff sich entwickeln:

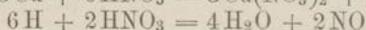
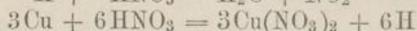
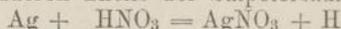


Allein dieser Wasserstoff verbindet sich im Entstehungszustande mit dem Sauerstoff eines anderen Theils der Schwefelsäure und reducirt diesen Theil zu SO_2 :



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.

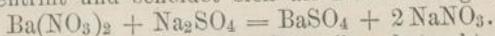


Je nach der Natur des Metalles, je nach der grösseren oder geringeren Affinität desselben zum Salpetersäurerest geht die Reduction der Salpetersäure mehr oder weniger weit.

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

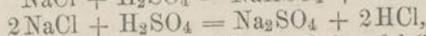
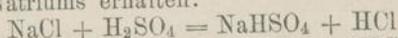
Säurereste enthalten, mit einander vermischet werden, sie stets sich umsetzen und zu zwei neuen Salzen sich umlagern, sobald eins von den beiden neuen Salzen in dem betreffenden Lösungsmittel unlöslich ist. Das Bariumsulfat ist z. B. in Wasser unlöslich, es entsteht daher stets, wenn irgend eine Bariumsalzlösung mit irgend einem löslichen Sulfat zusammentrifft und scheidet sich als Niederschlag aus:



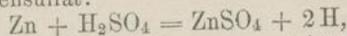
Wir wollen nun die einzelnen Salzreihen betrachten.

1) Schwefelsaure Salze, Sulfate. Die Sulfate werden

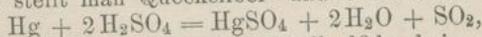
a. durch Einwirkung der Schwefelsäure auf andere Salze der betreffenden Metalle dargestellt. Dabei entsteht in der Kälte das primäre Sulfat, in der Hitze das secundäre oder neutrale. Nach dieser Methode werden die Sulfate des Kaliums und Natriums erhalten:



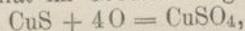
b. durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Metall selbst. Dabei entwickelt sich stets der Wasserstoff der Schwefelsäure als solcher. Auf diese Weise erhält man Zink- und Eisensulfat:



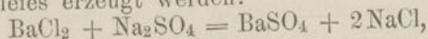
c. durch Einwirkung heisser concentrirter Schwefelsäure auf das Metall. Dabei entwickelt sich kein Wasserstoff, sondern es wird ein anderer Theil der Schwefelsäure durch den nascirenden Wasserstoff zu Schwefligsäureanhydrid reducirt. So stellt man Quecksilber- und Silbersulfat dar:



d. durch Oxydation der Metallsulfide beim mässigen Glühen derselben an der Luft. Auf diese Weise wird Kupfersulfat und Eisensulfat im Grossen dargestellt:

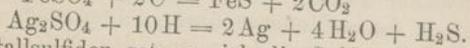
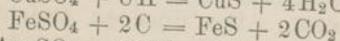
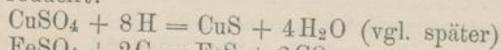


e. durch Wechselwirkung zwischen zwei Metallsalzlösungen, von denen die eine ein Sulfat und die andere ein Salz enthält, dessen Metall ein unlösliches oder schwer lösliches Sulfat bildet. So können die Sulfate der Erdalkalien und des Bleies erzeugt werden:

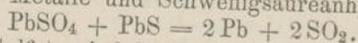


f. durch Neutralisation einer Base mit Schwefelsäure. So werden Ammoniumsulfat und eine Reihe in den Gewerben nicht verwendeter Sulfate erhalten.

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 (BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4), welche kein Krystallwasser enthalten, absehen, so giebt es nur sechs aus ihren Lösungen wasserfrei krystallisirende Sulfate, die des Kaliums (K_2SO_4), Ammoniums ($[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$), Silbers (Ag_2SO_4), Quecksilberoxyduls (Hg_2SO_4), Thalliumoxyduls (Tl_2SO_4) und Zinnoxiduls (SnSO_4).

Von den krystallwasserhaltigen krystallisiren
 mit $1\text{H}_2\text{O}$: Quecksilbersulfat (HgSO_4), Lithiumsulfat (Li_2SO_4);
 mit $2\text{H}_2\text{O}$: Calciumsulfat (CaSO_4);
 mit $4\text{H}_2\text{O}$: Berylliumsulfat (BeSO_4);
 mit $5\text{H}_2\text{O}$: Kupfersulfat (CuSO_4), Mangansulfat (MnSO_4);
 mit $7\text{H}_2\text{O}$: Magnesiumsulfat (MgSO_4), Zinksulfat (ZnSO_4), Ko-

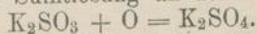
baltsulfat (CoSO_4), Nickelsulfat (NiSO_4), Eisensulfat (FeSO_4), bei niederer Temperatur Mangansulfat (MnSO_4), endlich Thalliumoxydsulfat ($\text{Tl}_2[\text{SO}_4]_3$);
 mit $18\text{H}_2\text{O}$: Ferrisulfat ($\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$), Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$),
 Chromsulfat ($\text{Cr}_2[\text{SO}_4]_3$).

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.

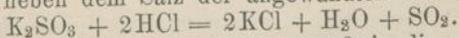
Es erübrigt noch zu erwähnen, dass die Sulfate zuweilen Doppelsalze bilden, von denen wir nur an die Doppelsulfate der Magnesium-Metallgruppe mit den Alkalisulfaten und der Eisengruppe mit denselben Alkalisulfaten (Alaune) hier erinnern wollen.

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 (NaHSO_4), welches mit 1 Mol. H_2O 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:



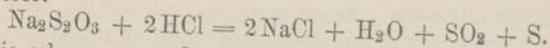
Ferner bei längerem Erhitzen eines Sulfits an der Luft. Dabei jedoch tritt meist schon vor der Oxydation eine partielle Zersetzung des Sulfits in Sulfat und Sulfid ein. Säuren zerlegen leicht die Sulfite, es entsteht stets Schwefligsäureanhydrid neben dem Salz der angewandten Säure:



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, NH_4 , Rb, Cs) krystallisiren wasserfrei, ebenso die des Silbers, Bariums, Bleies, Thalliums; dagegen enthalten folgende Nitrate Krystallwasser, und zwar

- 2 Mol. H_2O : Mercurinitrat,
- 3 Mol. H_2O : Kupferniträt,
- 4 Mol. H_2O : Strontiumniträt,
- 6 Mol. H_2O : Ferroniträt, Manganniträt, Kobaltniträt, Nickelniträt,
- 8 Mol. H_2O : Mercurinitrat,
- 18 Mol. H_2O : Ferrinitrat, Aluminiumniträt, Chromniträt.

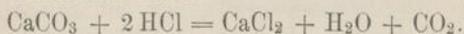
Alle Nitrate wirken in der Hitze stark oxydirend, weil sie für sich allein erhitzt Sauerstoff abgeben und mit anderen Stoffen zusammen erhitzt diesen Sauerstoff *in statu nascente* und bei hoher Temperatur zugleich einwirken lassen können.

5) Salpetrige Salze, Nitrite. Die Nitrite werden entweder durch Erhitzen der Nitrate oder durch Wechsellösung dargestellt. Sie sind alle in Wasser löslich (Silbernitrit ist schwer löslich), werden durch starke Säuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄) in salpetrige Säure und das betreffende Metallsalz umgesetzt, wirken in der Hitze wie die Nitrate oxydierend 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 Wechsellösung 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.

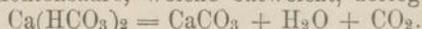


Ferner bilden die meisten Metalle der Magnesiumgruppe unter theilweiser Zersetzung basische Carbonate, von denen nur das Magnesiumcarbonat (die *Magnesia alba*), das Zinkcarbonat und das Kupfercarbonat hier erwähnt sein mögen. Durch stärkere Säuren werden die Carbonate sämmtlich leicht zersetzt. Unter Kohlensäureentwicklung bildet sich stets das betreffende Salz:



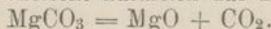
Carbonate werden deshalb an dem Aufbrausen und der starken Gasentwicklung, welche Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure mit ihnen erzeugen, erkannt. Nur die Carbonate der Alkalien sind in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich. Jedoch sind alle in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich, 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:

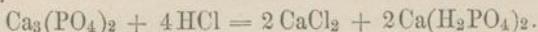


Die Carbonate sind meist wasserfrei. Krystallwasser enthalten: Kaliumcarbonat ($\text{K}_2\text{CO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), Natriumcarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$), Kaliumnatriumcarbonat ($\text{KNaCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$), endlich Kobaltcarbonat ($\text{CoCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$) 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 (H_2O) und des Calciums (H_2O) 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 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 Wechselersetzung 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 (KHO , 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 gegliht 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, NS , kann nur auf indirectem Wege (durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride des Schwefels) erhalten werden und zersetzt sich schon bei 160° 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, As_2S_3 , aus Arsendisulfid, As_2S_2 , Zinnsulfid, SnS_2 , aus Zinnsulfür, SnS , Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , aus Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , etc.

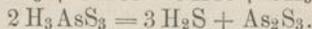
Die Sulfide sind meist in der Hitze, sobald dem Sauerstoff der Luft der Zutritt nicht gestattet ist, beständig, nur wenige zerlegen sich dabei geradeauf in ihre Bestandtheile, z. B. Stickstoffsulfid. Dagegen werden höhere Sulfide durch

starkes Erhitzen in niedere verwandelt, z. B. Eisenbisulfid, FeS_2 , in Eisensulfid, FeS , Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , in Antimontrisulfid, Sb_2S_3 etc. Aber alle Sulfide werden beim Erhitzen an der Luft zersetzt. Es wirkt nämlich der Sauerstoff der Luft oxydierend 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.

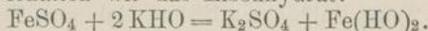
Bei vorsichtigem Glühen an der Luft oxydiren sich viele Metallsulfide zu Sulfaten, z. B. Zinksulfid, Eisensulfid, Kupfersulfid, Bleisulfid, Silbersulfid etc. Die Sulfate entstehen jedoch nur, wenn die Glühhitze nicht zu stark gesteigert worden ist.

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 Sulphydrate 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 Sulfo-kohlensäure, H_2CS_3 , entsprechend der hypothetischen Kohlen-säure, H_2CO_3), gar nicht bekannt, d. h. Verbindungen zwischen Wasserstoff, Schwefel und einem dritten Element, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist. Bei versuchter Dar-

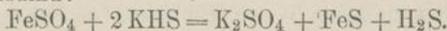
stellung solcher Sulfosäuren (durch Zersetzung ihrer Salze mit einer starken Säure) erhält man stets nur die Zersetzungsproducte derselben, das Sulfid und Schwefelwasserstoff, d. h. es zerlegt sich die Sulfosäure im Entstehungsmoment in ihr Anhydrid:



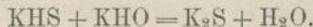
Endlich haben auch die basischen Sulfide kein sehr grosses Bestreben, Sulfhydrate zu erzeugen. Sulfhydrate sind nur von den Alkalien und alkalischen Erden bekannt, von allen anderen Metallen nur die Sulfide. Daher erhält man das Sulfid eines Metalls stets, wo in analoger Reaction zur Erzeugung des Hydrats 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 Sulfhydrate 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 Sulfhydrate 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 Sulfhydrate 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.

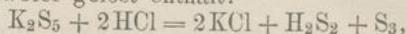
4) Metalle, deren Sulfide in Wasser löslich sind: Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium.

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 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

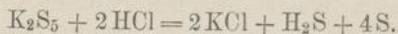
Von den Sulfosalzen sind diejenigen, welche krystallisirt erhalten werden können, meist wasserhaltig; so besitzt Natriumsulfarseniat (Na_3AsS_4) $7\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , Kaliumsulfantimoniat (K_3SbS_4), $4\frac{1}{2}$ H_2O , Natriumsulfantimoniat (Na_3SbS_4 , Schlipfesches Salz), $9\text{H}_2\text{O}$ und Natriumsulfostannat, (Na_2SnS_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. K_2S_2 , K_2S_3 , K_2S_4 und K_2S_5 ausser K_2S , ferner vom Natrium ausser Na_2S noch Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 , Na_2S_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*):

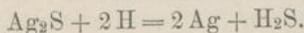


Wir haben oben zwei Methoden zur Darstellung der Sulfide kennen gelernt, welche beide häufig namentlich zur Erzeugung derjenigen Metallsulfide benutzt werden, die in Wasser unlöslich sind. Die eine bestand im Zusammenschmelzen von Schwefel mit dem betreffenden Metall, die andere im Einleiten von Schwefelwasserstoff 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-

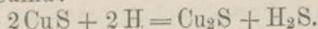
salzlösung ein sammetschwarzes, amorphes Pulver von derselben Zusammensetzung. Man hat also zu unterscheiden die Sulfide, welche auf trockenem Wege dargestellt worden sind (durch Zusammenschmelzen), von denjenigen, welche auf nassem Wege erhalten worden sind (durch Fällern mit Schwefelwasserstoff).

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:

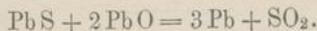


Die meisten werden dadurch gar nicht verändert. Nur wenn ein Metall mehrere Sulfide bildet, entsteht stets dabei das niedrigste Sulfid:

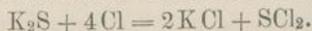


Ebenso ist Kohle nur in wenigen Fällen im Stande, unter Bildung von Schwefelkohlenstoff (CS_2) das Metall aus seinem Sulfid zu reduciren.

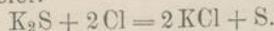
Dagegen wird zuweilen durch Zusammenschmelzen eines Sulfids mit dem Oxyd desselben Metalls unter Schwefligsäureanhydridbildung das Metall aus beiden Verbindungen reducirt:



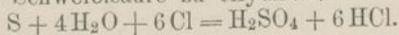
Trockenes Chlor wirkt in der Hitze auf viele Sulfide derart ein, dass sich das Metallchlorid neben Chlorschwefel bildet:



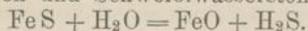
Dagegen oxydirt feuchtes Chlor das Sulfid zu Chlorid und freiem Schwefel:



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.
