

## Allgemeine Betrachtungen.

---

Die zweite Abtheilung der Elemente oder Grundstoffe umfasst die sogenannten Metalle. Wir haben zu den Metalloiden diejenigen Elemente gezählt, welchen die charakteristischen Eigenschaften der Metalle abgehen; als solche aber haben wir bezeichnet den eigenthümlichen Glanz, Undurchsichtigkeit und die Fähigkeit, Wärme und Elektrizität zu leiten. In der That ist man bei dem Mangel der Metalloide an gemeinsamen Charakteren genöthigt, ihre Definition negativ zu fassen, während die Metalle bei aller Verschiedenheit und Mannigfaltigkeit, welche sie sonst zeigen, doch so viel Uebereinstimmung besitzen, dass man bei ihnen von allgemeinen Charakteren sprechen kann. Doch ist zu bemerken, dass auch hier Uebergänge bestehen und einzelne Elemente der Zwieschichtigkeit ihrer Charaktere halber ebenso gut zu den Metallen wie zu den Metalloiden gezählt werden können, so namentlich Arsen, Antimon und Tellur.

Da eine übersichtliche Darstellung des allgemeinen Charakters und der Eigenschaften der Metalle überhaupt, sowie ihrer wichtigeren Beziehungen gestatten wird, uns bei der Betrachtung der einzelnen Metalle viel kürzer zu fassen und auch dem Lernenden das Studium dieser Abschnitte dadurch wesentlich erleichtert wird, so wollen wir der Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen allgemeine Betrachtungen vorangehen lassen.

Eigenschaften der Metalle. Indem wir bei der Betrachtung der Eigenschaften der Metalle mit ihren sogenannten physikalischen Eigenschaften der Metalle. Physikalische. beginnen, sind es vorzugsweise folgende, die eine ausführliche Erwähnung erfordern:

1. Alle Metalle zeigen im reinen Zustande einen eigenthümlichen spiegelnden Glanz, den sogenannten Metallglanz, wie ihn z. B. Silber, Gold, Quecksilber in ausgeprägtem Grade darbieten. Dieser Glanz ist mehr oder weniger allen Metallen ohne Ausnahme zukommend, doch

nur dann, wenn sie compacte Massen bilden, während sie in feinvertheiltem, gepulvertem Zustande ihn nicht besitzen, sondern dann graue oder schwarze Pulver darstellen, die erst, wenn sie unter dem Polirstahl behandelt, oder wenn sie zum Schmelzen erhitzt werden, diesen Glanz wieder annehmen. So ist das Silber im feinvertheilten Zustande ein wenig scheinbares schwarzgraues Pulver.

Verhalten  
gegen Wärme  
und  
Elektricität.

2. Alle Metalle sind gute Wärme- und Elektricitätsleiter, jedoch in sehr ungleichem Grade. So ist das Silber ein besserer Wärmeleiter als das Kupfer, dieses ein besserer als das Gold u. s. w.; die Wärmeleitfähigkeit des Silbers verhält sich zu der des Wismuths wie 1000 : 18. Ganz ähnlich verhalten sich die Metalle in Bezug auf ihre Elektricitätsleitfähigkeit. Das Leitungsvermögen der Metalle für die Elektricität ist nämlich dem für die Wärme sehr ähnlich. So ist auch hier das Silber ein besserer Leiter als das Kupfer, dieses ein besserer als das Gold u. s. w. Auch hier ist übrigens der compacte Zustand der Metalle sehr wesentlich und leiten sie im feinvertheilten Zustande viel weniger.

Aggregatzustand  
und  
Farbe.

3. Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle übrigen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur fest, nur das Quecksilber ist flüssig. Sie sind im compacten Zustande weiss oder farblos, zuweilen ins Blaue oder Graue ziehend. Nur Gold, Kupfer, Calcium und Strontium haben bestimmte Farben. Viele Metalle kennt man im krystallisirten Zustande und wahrscheinlich sind alle unter gewissen Bedingungen krystallisationsfähig. Die meisten krystallisiren in Formen, welche dem regulären oder tesserale System angehören (Würfel, Octaëder) und nur wenige, z. B. Wismuth, in Rhomboëdern. Gold, Silber, Kupfer findet man natürlich krystallisirt. Auch dann, wenn die Metalle keine ausgesprochene Krystallform besitzen, zeigen sie meist ein krystallinisches Gefüge, d. h. auf Bruch- und Schnittflächen ein grobkörniges Ansehen.

Undurchsichtigkeit.

4. Die Metalle besitzen die Eigenschaft der Undurchsichtigkeit in hohem Grade und lassen selbst in Gestalt äusserst dünner Blättchen kein Licht durch; eine Ausnahme hiervon macht das Gold, welches als Blattgold, in Gestalt ausserordentlich feiner Blättchen das Licht mit grüner Farbe durchlässt.

Schmelzbarkeit.

5. Alle Metalle sind schmelzbar, d. h. nehmen unter gewissen Temperaturen flüssigen Aggregatzustand an. Diese Temperaturen aber sind bei den verschiedenen Metallen ausserordentlich verschieden. So nimmt das Quecksilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, diesen Aggregatzustand schon bei einer Temperatur von  $-39^{\circ}\text{C}$ . an, während es unter dieser Temperatur fest ist; es schmilzt sonach bei  $-39^{\circ}\text{C}$ .; Zinn dagegen schmilzt bei  $+235^{\circ}$ , Silber bei  $+1000^{\circ}$ , Gold bei  $+1250^{\circ}\text{C}$ ., und Platin kann nur durch die stärksten Hitzgrade geschmolzen werden.

6. Einige Metalle können wir nicht allein flüssig, sondern auch gasförmig machen, indem wir sie bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzen. Solche Metalle nennen wir flüchtig, oder auch wohl destillirbar. Hierher gehören Quecksilber, Zink, Cadmium, Kalium u. a. Auch hier sind die Temperaturen, bei welchen die Verflüchtigung stattfindet, sehr verschieden.

Einige Metalle sind flüchtig.

7. Ein hohes specifisches Gewicht wird unter Laien gewöhnlich als eine charakteristische Eigenschaft der Metalle betrachtet; allein das specifische Gewicht der Metalle ist ausserordentlich verschieden und wengleich ein hohes specifisches Gewicht bei den Metallen als Regel betrachtet werden kann, so erleidet dieselbe doch bemerkenswerthe Ausnahmen. So kennen wir Metalle, wie Kalium und Natrium, welche leichter als Wasser sind und andere die ein nur wenig höheres specifisches Gewicht zeigen, während andererseits gewisse Metalle die schwersten aller bekannten Körper darstellen. So ist das specifische Gewicht des Lithiums 0,59, das des Kaliums 0,86, das des Goldes dagegen 19,2, und jenes des Platins gar 21,5, d. h. es ist das Platin 21,5mal schwerer als Wasser.

Specifisches Gewicht.

8. Auch die Härte der Metalle ist sehr verschieden. Einige Metalle, wie Kalium, Blei, Zinn etc., sind so weich, dass sie mit dem Messer geschnitten werden können; ja Kalium und Natrium lassen sich sogar zwischen den Fingern kneten; andere dagegen besitzen einen bedeutenden Grad von Härte, doch sind es verhältnissmässig wenige, die einen sehr hohen Härtegrad zeigen.

Härte.

9. Die Metalle sind theils geschmeidig und dehnbar, theils spröde und brüchig. Geschmeidig nennt man solche Metalle, welche unter starkem Drucke ihre Form bleibend verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang ihrer Massentheilchen aufgehoben wird, solche mit anderen Worten, welche sich unter dem Hammer oder der Walze zu Platten ausschlagen und strecken, die sich ferner zu Drähten ausziehen lassen. Spröde nennt man dagegen solche Metalle, welche unter der Anwendung von Druck und Schlag in Stücke zerspringen, sich pulvern lassen u. dgl. Die oben erwähnten beiden Formen der Geschmeidigkeit nennt man Hämmerbarkeit und Ductilität. Dieselben sind keineswegs immer in einem Metalle in gleichem Grade vereinigt; denn Eisen z. B., welches nur in mässig dünne Platten ausgeschlagen und ausgewalzt werden kann und von allen hämmerbaren Metallen das am wenigsten hämmerbare ist, kann zu sehr dünnen Drähten ausgezogen werden und gehört mit zu den ductilsten. Blei dagegen kann zu ausserordentlich feinen Platten ausgeschlagen werden (Bleifolie), während seine Ductilität sehr gering ist. Gold besitzt beide Eigenschaften in hohem Grade. Es kann zu so dünnen Blättchen ausgeschlagen werden, dass 57 Quadratzoll davon kaum mehr wie einen Gran wiegen und andererseits kann ein Gran Gold in einen 550 Fuss langen Draht ausgezogen werden.

Die Metalle sind geschmeidig und dehnbar, oder spröde und brüchig.

Arten der Geschmeidigkeit: Hämmerbarkeit und Ductilität.

Festigkeit.

10. Unter Festigkeit der Metalle versteht man die Eigenschaft derselben, starken trennenden Kräften, ohne zu zerreißen, Widerstand zu leisten. Diese Eigenschaft ist bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden und auch bei einem und demselben Metalle je nach dem Grade seiner Reinheit und nach der Art seiner Bearbeitung. Die Festigkeit ist ganz besonders beim Eisen sehr bedeutend. Ein Eisendraht von zwei Millimeter Dicke zerreißt erst, wenn man ein Gewicht von 250 Kilogrammen daranhängt, während ein entsprechender Bleidraht schon bei einer Belastung von 12 Kilogrammen zerreißt. Es verhält sich sonach die Festigkeit des Eisens zu der des Bleies wie 125 : 6.

Kein Metall ist als solches auflöslich.

11. Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Metalle ist es ferner, dass sie als solche nicht aufgelöst werden können. Während wir mehrere Metalloide, wie Schwefel, Phosphor, Jod, Brom u. a., auflösen können und nach Verdunstung der Lösungsmittel das Metalloid mit allen seinen Eigenschaften zurückbleibt, giebt es kein Lösungsmittel für Metalle in diesem Sinne. Wenn ein Metall sich in Säuren, Alkalien u. dgl. auflöst, so findet immer eine Vereinigung des Metalls mit einem Bestandtheil des Lösungsmittels statt und in der Lösung ist ein Oxyd, oder ein Salz, nicht aber mehr das Metall als solches enthalten.

Vorkommen der Metallo.

Vorkommen der Metalle. Die Metalle sind in der anorganischen und organischen Natur ausserordentlich verbreitet, doch finden sie sich ihrer mächtigen Affinitäten halber verhältnissmässig selten unverbunden und dann ausschliesslich in der anorganischen Natur.

Wenn ein Metall im reinen, unverbundenen Zustande vorkommt, so wird es regulinisch oder gediegen genannt. Gediegen findet sich z. B. Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer. Kommen die Metalle an andere Elemente gebunden vor, so nennt man sie vererzt. Erze nennt man die im Mineralreiche vorkommenden Metallverbindungen.

Diese Erze sind vorzugsweise: Oxyde, Schwefelmetalle, Chlormetalle und Salze. Gewisse Metalle im verbundenen Zustande sind Bestandtheile des pflanzlichen und thierischen Organismus.

Gewinnung.

Gewinnung. Da die Metalle, wie soeben auseinandergesetzt wurde, nur selten gediegen vorkommen, sie aber ihre Anwendungen im Leben zu technischen Zwecken vorzüglich als solche finden, so ist es die Aufgabe der Hüttenkunde und Metallurgie, durch zweckmässig im Grossen geleitete chemische Processe die Metalle aus ihren Erzen zu gewinnen und in mehr oder weniger reinem Zustande darzustellen. Die dabei in Anwendung kommenden Methoden sind nach der Natur des Erzes oder Metalls verschieden. Die als Oxyde vorkommenden Metalle werden in eigens construirten Oefen mit Kohle als Reductionsmittel geschmolzen, wobei die Kohle gleichzeitig als solches und als Feuerungsmaterial wirkt. Schwefelmetalle werden durch vorhergehendes Rösten in Oxyde übergeführt und hierauf wie oben behandelt. Die sogenannten Erze sind gewöhnlich in andere Gesteinsarten eingewachsen oder eingesprengt. Diese

Hüttenkunde.

Gesteinsarten schmelzen bei den Hüttenprocessen ebenfalls, wobei ihr Schmelzen durch absichtlich gemachte Zusätze: sogenannte Flüsse, befördert und geregelt wird und bilden die sogenannte Schlacke.

### Allgemeine Charakteristik der Verbindungen der Metalle.

Indem wir nun zu den chemischen Beziehungen der Metalle übergehen, sind es zunächst die Affinitäten der Metalle zu den Metalloiden, die wir in allgemeinerer Weise ins Auge fassen wollen.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle sind im Allgemeinen durch starke Affinitäten zu den Metalloiden ausgezeichnet und verbinden sich mit nahezu allen derselben, mit einigen sogar in mehreren Verhältnissen.

Verhalten zu den Metalloiden.

Mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor verbinden sich alle Metalle ohne Ausnahme; auch mit Stickstoff vermögen sie sich zum Theil direct zu vereinigen, während ihre Affinität zum Wasserstoff offenbar eine sehr geringe ist und Verbindungen derselben mit Wasserstoff kaum gekannt sind. Mit Kohlenstoff, Bor, Silicium, mit Selen, mit Brom, Jod und Fluor vermögen sich die Metalle ebenfalls zu verbinden, doch sind viele dieser Verbindungen noch nicht rein dargestellt.

#### Metalloxyde.

Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff werden im Allgemeinen Metalloxyde genannt.

Die Bildung derselben geht auf sehr verschiedene Weise von statten und so wie bei den Metalloiden zeigt es sich auch hier, dass der Sauerstoff im gewöhnlichen oder inactiven Zustande nur sehr geringe Affinitäten zeigt, es gehört daher auch zu den Ausnahmen, wenn ein Metall sich bei gewöhnlicher Temperatur und direct, bei blosser Berührung, mit Sauerstoff vereinigt. Die wichtigeren Bildungsweisen der Metalloxyde sind folgende:

1. Glühen oder Schmelzen der Metalle an der Luft oder im Sauerstoffgase. So werden Eisen, Zink und Blei z. B. durch Glühen in Oxyde verwandelt.

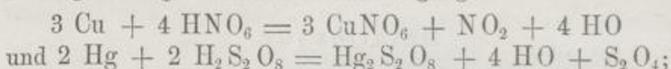
Bildungsweisen der Metalloxyde.

2. Wasserzersetzung. Einige Metalle besitzen die Fähigkeit, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei blosser Berührung damit in der Weise zu zersetzen, dass der Wasserstoff desselben frei wird, während der Sauerstoff an das Metall tritt und Oxyd bildet. Ein solches Metall ist z. B. das Kalium. Andere Metalle dagegen zersetzen das Wasser erst in höherer Temperatur. So werden die Oxyde dieser Me-

talle gebildet, wenn man über die betreffenden glühenden Metalle Wasserdämpfe leitet. Der innere Vorgang ist hier wie dort der gleiche.

3. Auflösen in Säuren: Schwefelsäure und Salpetersäure. Schwefelsäure und Salpetersäure sind sehr wirksame Auflösungsmittel für Metalle. Die Metalle aber lösen sich in diesen Säuren nicht als Metalle auf, so wie sich etwa Zucker in Wasser auflöst, sondern in der Auflösung ist stets ein Salz enthalten; es geht sonach die Auflösung der Metalle in den genannten Säuren, nur unter Bildung von Salzen der letzteren vor sich. Dies aber erfolgt:

- a. durch Wasserzersetzung, bei Behandlung der Metalle mit verdünnten Säuren, wenn sich z. B. Zink in verdünnter Schwefelsäure auflöst.
- b. durch theilweise Reduction der angewandten Säure, indem nämlich letztere einen Theil ihres Sauerstoffs verliert und an das Metall abgibt. Das gebildete Metalloxyd setzt sich dabei mit überschüssiger, unzersetzter Säure in ein Salz um, während ein niedrigeres Oxyd des Metalloids als jenes welches die Säure bildete, frei wird. So löst sich Kupfer in Salpetersäure auf, indem sich salpetersaures Kupfer bildet und Stickoxydgas frei wird; so Quecksilber in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von schwefelsaurem Quecksilber und schwefeliger Säure. Folgende Formelgleichungen erläutern diese Vorgänge:



ähnlich wie die freie Salpetersäure wirkt in vielen Fällen der Salpetersaures Kalium.

4. Gleichzeitige und längere Einwirkung von Feuchtigkeit und atmosphärischer Luft. Viele Metalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit trockenem Sauerstoffgas verbinden, oxydiren sich an feuchter Luft. Hierauf beruht z. B. das Rosten des Eisens an feuchter Luft. Es findet hierbei jedoch der Unterschied statt, dass einige Metalle dabei nur oberflächlich oxydirt werden, während bei anderen die Oxydation so lange fortschreitet, bis alles Metall in Oxyd verwandelt ist. Eine Eisenstange wird an feuchter Luft durch das Rosten, d. h. die Oxydbildung, vollständig zerstört, während ein Zinkblech sich zwar bald mit einer Oxydschicht überkleidet, aber gerade durch diese Oxydschicht vor einer tiefer gehenden Oxydation geschützt wird. Die Oxydation erfolgt hier nicht durch Wasserzersetzung, sondern durch den im Wasser aufgelösten Sauerstoff. Das so gebildete Oxyd verbindet sich dann gewöhnlich mit einem Theile des Wassers zu einem sogenannten Hydrate. Zuweilen wird dabei auch Wasserstoffsperoxyd durch eine Art Induction gebildet.

5. Directe Einwirkung des activen oder ozonisirten Sauerstoffs. Die Metalle werden dabei gewöhnlich in die höchsten Oxydationsstufen übergeführt, die sie bilden.

Die Metalloxyde sind alle ohne Ausnahme feste Körper, im Uebrigen aber von sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Die meisten sind in Wasser unlöslich und kein einziges besitzt metallisches Aussehen; gewöhnlich sind es weisse oder gefärbte Körper von erdigem Ansehen. Daher der alte Name Metallkalk für die Metalloxyde.

Viele Metalle verbinden sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen.

Wie bereits oben bemerkt, kann sich ein Metall in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff zu verschiedenen Oxyden vereinigen, deren Charakter ein ebenfalls verschiedener ist, so dass ein Metall sogenannte basische, indifferenten, salzartige, unbestimmte Oxyde und Säureanhydride bilden kann. Ein Beispiel hierfür liefert das Mangan, wie nachstehendes Schema zeigt:

$MnO$	= Manganoxydul . . . . .	starke Basis.
$Mn_2O_3$	= Manganoxyd . . . . .	schwache Basis.
$Mn_3O_4$	= $MnO, Mn_2O_3$ Manganoxyduloxyd	salzartiges Oxyd.
$MnO_2$	= Mangansuperoxyd . . . . .	indifferentes Oxyd.
$MnO_3$	= Mangansäure . . . . .	Säureanhydrid.
$Mn_2O_7$	= Uebermangansäure . . . . .	Säureanhydrid.

Die Superoxyde der Metalle sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch blosses Erhitzen oder unter Mitwirkung von Säuren einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben und dadurch in niedrigere, beständigere Oxyde des Metalls verwandelt werden.

Allen Metalloxyden kann man den Sauerstoff wieder entziehen und sie wieder in regulinische Metalle verwandeln. Den Process dieser Zurückführung der Metalloxyde in Metalle nennt man Reduction, unter welchem Ausdrucke übrigens die Wiederherstellung der Metalle auch aus anderen Verbindungen derselben (mit Schwefel, Chlor etc.) verstanden wird.

Nicht allen Metalloxyden kann der Sauerstoff gleich leicht entzogen werden und man unterscheidet zwischen leicht und schwer reducibaren. Die Wege, auf welchen die Reduction der Metalloxyde erfolgt, sind nachstehende:

1. Erhitzen der Metalloxyde für sich, wobei sie ganz einfach in Sauerstoff und Metall zerfallen. Zu diesen leicht reducibaren Oxyden gehören die der edlen Metalle: des Goldes, Silbers, Platins und Quecksilbers. Da diese Metalle im oxydirten Zustande den Sauerstoff schon durch blosses Erhitzen verlieren, so schliesst man, dass ihre Affinität zum Sauerstoff eine verhältnissmässig geringe ist; diese Ansicht wird nun auch dadurch unterstützt, dass sie sich verhältnissmässig schwierig mit

Eigen-  
schaften.Reduction  
der Metall-  
oxyde.Arten der  
Reduction.

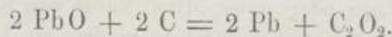
Sauerstoff verbinden und sich namentlich nicht durch Glühen oder Schmelzen an der Luft oxydiren (nicht anlaufen, oder ihren Glanz verlieren).

2. Erhitzen der Metalloxyde mit Körpern, welche vermöge ihrer eminenten Affinität zum Sauerstoff selben den Metalloxyden entziehen. So nach indirecte Reduction. Mit Ausnahme der edlen Metalle können alle übrigen beinahe nur auf diesem Wege reducirt werden. Die hier als Reductionsmittel in Anwendung kommenden Körper sind vorzugsweise der Wasserstoff und die Kohle.

Bei der Anwendung des Wasserstoffs leitet man ihn über die zum Glühen erhitzten Metalloxyde, wobei der Sauerstoff der letzteren an den Wasserstoff tritt und Wasser bildet. Kupferoxyd z. B. im Wasserstoffgasstrome geglüht, giebt metallisches Kupfer und Wasser:

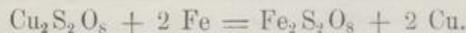


Bei der Anwendung der Kohle im Kleinen wird das Metalloxyd innig mit Kohlenpulver gemengt und gewöhnlich noch mit einem sogenannten Flussmittel bedeckt, in einem geeigneten Tiegel einer hohen Hitze ausgesetzt. Hierbei tritt der Sauerstoff des Metalloxydes an den Kohlenstoff der Kohle und bildet damit Kohlenoxydgas oder Kohlensäure, während das reducirte Metall, falls es ein nichtflüchtiges ist, durch die Hitze geschmolzen, sich am Grunde des Tiegels ansammelt und nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels als zusammengeschmolzener Kuchen: als sogenannter Metallregulus, erhalten wird. Bleioxyd mit Kohle z. B. geben metallisches Blei und Kohlenoxydgas:



Ganz ähnliche Wirkungen auf kleinem Raume erzielt man, wenn man die Metalloxyde, z. B. Bleioxyd, in ein sogenanntes Kohlengrübchen (eine Aushöhlung eines Stückes Holzkohle) bringt und nun mit der inneren Löthrohrflamme darauf bläst, das Metall sammelt sich dann, indem es schmilzt, zu einem sogenannten Metallkorn im Grübchen.

3. Man stellt in die Auflösungen der Salze der Metalle andere Metalle. Hierbei findet einfach ein Platzwechsel des Metalls statt. So schlägt sich auf, in eine Kupferauflösung, z. B. schwefelsaures Kupfer, gestelltes Eisen, metallisches Kupfer nieder, während sich schwefelsaures Eisen bildet:



In ähnlicher Weise schlägt sich auf Kupfer in einer Silberauflösung metallisches Silber, auf Zink in einer Bleiauflösung metallisches Blei nieder.

4. Elektrolyse. Man setzt die Metallsalze in Auflösungen der Einwirkung des Stromes aus. Hierbei scheidet sich der negative Bestandtheil derselben am positiven und das Metall am negativen Pole aus und zwar entweder in regelmässigen Krystallen, oder in dichten

compacten Massen. Hierauf beruht die sogenannte Galvanoplastik und die galvanische Vergoldung und Versilberung etc.

5. Einwirkung gewisser organischer, sehr oxydirbarer Substanzen auf die Auflösungen der Metalle. Hierbei schlägt sich gewöhnlich das reducirte Metall (Silber, Gold) in Gestalt eines glänzenden spiegelnden Ueberzuges auf die innere Fläche des Glases, in welchem die Reduction vorgenommen wurde, nieder.

Durch die Einwirkung von Schwefel in höherer Temperatur werden die meisten Metalloxyde in der Art zersetzt, dass schwefelsaures Salz und Schwefelmetall entsteht, bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohle bildet sich nur Schwefelmetall.

Einwirkung  
der Metal-  
loide auf  
Metall-  
oxyde.

Auch Chlor wirkt auf die Metalloxyde ein und verwandelt sie entweder in Chlormetalle, oder es bewirkt complicirtere Zersetzungen, indem neben Chlormetall noch Sauerstoffverbindungen des Chlors: Unterchlorige Säure und Chlorsäure entstehen, die mit einem unzersetzten Theile des Metalloxydes Salze bilden.

### Chlormetalle.

Die Verbindungen der Metalle mit Chlor werden Chlormetalle genannt. Auch ihre Bildung erfolgt auf mehrfache Weise, doch zeigt sich hier eine sehr grosse Abweichung vom Verhalten des Sauerstoffs. Die wichtigeren Bildungsweisen der Chlormetalle sind folgende:

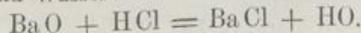
1. Directe Vereinigung. Das Chlor vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den meisten Metallen und nicht selten unter Feuererscheinung.

Bildungs-  
weisen der  
Chlor-  
metalle.

2. Auflösen der Metalle in Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser. In Chlorwasserstoffsäure lösen sich die meisten und in Königswasser beinahe alle Metalle auf. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure erfolgt aber ebenfalls nicht in der Art, dass sich das Metall als solches auflösen würde, sondern unter Freiwerden von Wasserstoffgas und Bildung eines Chlormetalls. Wenn sich z. B. Zink in Salzsäure auflöst, so bildet sich Chlorzink und Wasserstoff wird frei:



3. Behandlung der Metalloxyde mit flüssiger oder gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Die meisten Metalloxyde setzen sich auf diese Weise in Chlormetalle und Wasser um. So giebt Baryumoxyd und Chlorwasserstoff Chlorbaryum und Wasser:



4. Leiten von Chlorgas über zum Glühen erhitzte Metalloxyde. Es wird dabei unter Bildung von Chlormetallen der Sauerstoff der Oxyde ausgetrieben. Zuweilen aber wird aus den Oxyden der Sauerstoff erst dann ausgeschieden und Chlormetall gebildet, wenn man sie mit Kohlen-

pulver gemengt im Chlorgas glüht, wobei der freiwerdende Sauerstoff an die Kohle tritt und Kohlenoxydgas bildet.

#### 5. Leiten von Chlorwasserstoffgas über glühende Metalle.

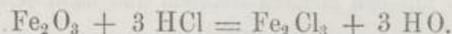
Eigen-  
schaften.

Die Chlormetalle sind meist feste Körper, einige aber flüchtige Flüssigkeiten. Viele sind krystallisirbar und in Wasser unzersetzt löslich, die meisten durch Hitze schmelzbar, viele ferner in hoher Temperatur flüchtig, daher sublimirbar. Nur wenige werden, ähnlich den Oxyden der edlen Metalle, durch Wärme in Metall und Chlorgas zersetzt. Kein Chlormetall ist durch Kohle in höherer Temperatur reducirbar, viele aber werden durch Erhitzen im Wasserstoffgasstrome reducirt; andere durch Erhitzen mit anderen Metallen.

Ein und dasselbe Metall vermag sich mit Chlor, ähnlich wie mit Sauerstoff, in mehreren stöchiometrischen Verhältnissen zu verbinden, und zuweilen verbindet sich ein Metall in ebenso viel Verhältnissen mit Chlor, als es Oxydationsstufen hat. Ist dies nicht der Fall, so entspricht wenigstens der Chlorverbindung immer ein Oxyd des betreffenden Metalls. So haben wir z. B.

Quecksilberoxydul . . .	Hg <sub>2</sub> O	Quecksilberchlorür . . .	Hg <sub>2</sub> Cl
Quecksilberoxyd . . .	Hg O	Quecksilberchlorid . . .	Hg Cl
Eisenoxydul . . . . .	Fe O	Eisenchlorür . . . . .	Fe Cl
Eisenoxyd . . . . .	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eisenchlorid . . . . .	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>

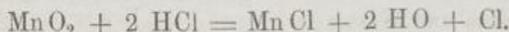
Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Metalloxyde entsteht gewöhnlich ein dem Oxyde entsprechendes Chlormetall. So giebt Eisenoxyd und Chlorwasserstoff Eisenchlorid und Wasser:



Existirt aber ein dem gegebenen Oxyde proportionales Chlormetall nicht, so bildet sich ein niedrigeres Chlormetall und es wird so viel Chlor frei, als das Metall mehr aufgenommen hätte, wenn ein dem gegebenen Oxyde entsprechendes Chlormetall gebildet wäre. So giebt Manganoxydul und Chlorwasserstoff Manganchlorür und Wasser:



weil ein dem Manganoxydul entsprechendes Manganchlorür existirt. Ein dem Mangansuperoxyd proportionales Mangansuperchlorid scheint aber nicht zu existiren. Bringt man daher Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure zusammen, so bildet sich zunächst Manganchlorür und Chlor wird zum Theil frei:



Vergl. Darstellung des Chlors, S. 197.

Nomen-  
clatur der  
Chlormetalle.

Die Nomenclatur der Chlormetalle entspricht der der Chlorverbindungen überhaupt. Das dem Oxydul eines Metalles entsprechende Chlormetall heisst Chlorür und das dem Oxyd proportionale Chlorid. Die den Säuren entsprechenden Chlorungsstufen heissen ge-

wöhnlich Superchlorür und Superchlorid. So führt die der Uebermangansäure:  $Mn_2O_7$ , proportionale Chlorungsstufe:  $Mn_2Cl_7$ , die Bezeichnung Mangansuperchlorid. Die Chlormetalle verbinden sich nicht selten unter einander zu Doppelchlormetallen und können auch mit Oxyden Verbindungen eingehen, die man basische Chlormetalle genannt hat.

Salpetersaures Silber erzeugt in den Auflösungen der Chlormetalle einen weissen, käsigen, am Lichte sich violett färbenden Niederschlag von Chlorsilber. Derselbe ist so gut wie unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak und in unterschwefligsaurem Natrium.

Erkennung  
der Chlor-  
metalle.

Mit Braunstein und Schwefelsäure entwickeln sie Chlorgas.

### Brom-, Jod- und Fluormetalle.

Alles von den Beziehungen des Chlors zu den Metallen und von der Bildungsweise der Chlormetalle Gesagte gilt auch von den Brom-, Jod- und Fluormetallen. Aus den Brom- und Jodmetallen wird das Brom und Jod durch Chlor unter Bildung von Chlormetall ausgetrieben.

Die Brommetalle geben mit Braunstein und Schwefelsäure braunrothe Dämpfe von freiem Brom, auch Salpetersäure sowie Chlorgas setzt daraus Brom in Freiheit. Sind Spuren von Brommetallen durch Chlorgas nachzuweisen, so setzt man zur Flüssigkeit einen Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, dann tropfenweise etwas verdünntes Chlorwasser und schüttelt. Das freiwerdende Brom löst sich dann in dem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auf und färbt diese Flüssigkeiten rothgelb. Salpetersaures Silber erzeugt in den Auflösungen der Brommetalle einen gelblichen, käsigen, am Lichte sich grau färbenden Niederschlag von Bromsilber, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak schwer löslich ist. Feuchtes Stärkemehl wird von freiem Brom orange-gelb gefärbt.

Erkennung  
der Brom-  
und der

Jodmetalle geben mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt violette Dämpfe von Jod. Aus der Auflösung der Jodmetalle wird durch Chlor das Jod in Freiheit gesetzt, ein Ueberschuss von Chlor bindet es aber wieder zu farblosem Chlorjod. Auch salpetrige Säure und Untersalpetersäure machen das Jod frei, welches gleichzeitig zugesetzte Stärke blau färbt. Salpetersaures Silber erzeugt in den Auflösungen der Jodmetalle einen gelblichen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag von Jodsilber, der in Ammoniak sehr schwierig löslich ist.

Jodmetalle;

Aus den Fluormetallen bildet sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Flusssäure, welche Glas ätzt.

der Fluor-  
metalle.

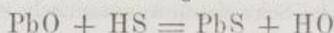
### Schwefelmetalle.

Der Schwefel hat zu den Metallen ebenfalls eine sehr grosse Verwandtschaft und die meisten Metalle lassen sich mit Schwefel direct bei

höherer Temperatur, wenn sie damit erhitzt werden, verbinden. Nicht selten ist diese Vereinigung, ähnlich wie beim Sauerstoffgase, von Feuererscheinung begleitet. Dünnes Kupferblech z. B. verbrennt im Schwefeldampf zu Schwefelkupfer. Andere Bildungsweisen der Schwefelmetalle sind folgende:

Bildungsweisen.

1. Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Metalloxyde, entweder in der Art, dass man die Oxyde in diesem Gase glüht, oder dass man das Gas in die Auflösungen der Metalloxyde leitet. Unter allen Umständen wird Wasser und Schwefelmetall gebildet:



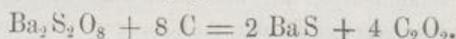
oder



In ähnlicher Weise wirkt der Schwefelkohlenstoff.

2. Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel. Es entsteht dabei schweflige Säure, die in Gasform entweicht und Schwefelmetall bleibt zurück.

3. Eine sehr gewöhnliche Methode der Darstellung von Schwefelmetallen besteht endlich darin, dass man die schwefelsauren Metalloxyde mit Kohle glüht. Die dabei als Reductionsmittel wirkende Kohle entzieht dem Metalloxyde und der Schwefelsäure den Sauerstoff, indem sie damit Kohlenoxydgas bildet, während das Metall sich mit dem Schwefel der Schwefelsäure vereinigt. So giebt schwefelsaures Baryum und Kohle Schwefelbaryum und Kohlenoxydgas:



Eigenschaften.

Die Schwefelmetalle sind feste, oft sehr charakteristisch und lebhaft gefärbte Körper, die häufig natürlich im Mineralreich vorkommen und dann gewöhnlich vollkommenen Metallglanz besitzen (Schwefelkies, Bleiglanz u. s. w.). Auch sind sie Leiter der Elektrizität.

Auch mit dem Schwefel vermag sich ein Metall nicht selten in mehreren Verhältnissen zu vereinigen, welche dann den Oxydationsstufen desselben in der Regel proportional sind. Der chemische Charakter der Schwefelmetalle entspricht dem der proportionalen Oxyde. Den elektropositiven Oxyden entsprechen Schwefelmetalle, die ebenfalls elektropositiv sind und den elektronegativen Oxyden Schwefelmetalle, welche den Charakter elektronegativer Oxyde zeigen. Bei der wechselseitigen Einwirkung beider Arten von Schwefelmetallen entstehen die sogenannten Sulfosalze, deren Bildung der der Salze überhaupt analog ist.

Sulfosalze.

Reduction der Schwefelmetalle.

Aus den Schwefelmetallen kann man die Metalle in ähnlicher Weise, wie aus den Oxyden in regulinischem Zustande darstellen, doch gelingt dies im Allgemeinen schwieriger. So sind es namentlich nur sehr wenige Schwefelmetalle, welche durch blosses Glühen reducirt werden. Durch Glühen an der Luft (Rösten) verwandeln sich die meisten Schwefelmetalle

in Metalloxyde, indem gleichzeitig ihr Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und gasförmig weggeht. Zuweilen aber oxydirt sich der Schwefel zu Schwefelsäure, welche mit dem gebildeten Oxyde ein schwefelsaures Salz bildet. Die Oxydation der Schwefelmetalle durch Glühen an der Luft wird im Grossen hüttenmännisch ausgeführt und dann Abschweifen oder Rösten genannt.

Durch Wasserstoffgas werden in höherer Temperatur die meisten Schwefelmetalle reducirt, nicht aber durch Kohle. Eine zuweilen in Anwendung kommende Reductionsmethode der Schwefelmetalle besteht darin, sie mit Metallen zu glühen, deren Verwandtschaft zum Schwefel die der fraglichen Metalle übertrifft. So erhält man beim Erhitzen von Schwefelquecksilber (Zinnober) mit Eisen, Schwefeleisen und metallisches Quecksilber, welches letzteres, da es flüchtig ist, abdestillirt werden kann.

Salzsäure oder Schwefelsäure entwickeln aus den Schwefelmetallen Schwefelwasserstoff, erkennbar am Geruch und an der Schwärzung des Bleipapiers. Erkennung der Schwefelmetalle.

### Selenmetalle.

Sie verhalten sich vollkommen ähnlich den Schwefelmetallen, sind häufig metallglänzend und werden gewöhnlich durch directe Einwirkung des Selens auf Metalle bei höherer Temperatur, seltener durch Fällung des Chlormetalls mit Selenwasserstoff erhalten. Selenmetalle.

Säuren entwickeln daraus Selenwasserstoff.

### Verbindungen der Metalle mit den übrigen Metalloiden.

Die Verbindungen der Metalle mit Phosphor, die Phosphormetalle, sind im Allgemeinen noch wenig gekannt. Man erhält sie entweder durch unmittelbare Vereinigung bei höherer Temperatur, oder sie bilden sich, wenn Phosphorsäure und Metalle bei Gegenwart von Kohle, oder phosphorsaure Salze des betreffenden Metalls mit Kohle geglüht werden. Phosphormetalle.

Die Verbindungen der Metalle mit Kohlenstoff, Silicium und Bor sind noch weniger studirt, wie die Phosphormetalle. Stahl und Roheisen sind die wichtigsten Kohlenstoffverbindungen der Metalle.

Auch vom Stickstoff sind einige Metallverbindungen bekannt. Ihre Bildung erfolgt zum Theil auf directem Wege, indem man Stickstoffgas über die glühenden Metalle leitet, zum Theil auf indirectem. Eine der gewöhnlichsten indirecten Bildungsweisen derselben ist die Reduction der Metalloxyde durch Ammoniak. Es tritt dabei der Wasserstoff des Ammoniaks an den Sauerstoff der Metalloxyde, damit Wasser bildend, während der Stickstoff sich mit dem reducirten Metall vereinigt. Stickstoffmetalle.

Eigen-  
schaften.

Die Stickstoffmetalle sind im Allgemeinen ziemlich unbeständige, indifferente Körper, die häufig schon an feuchter Luft sich unter Ammoniakentwicklung zersetzen, einige davon aber sind sehr beständig. Sie sind im Ganzen noch unvollständig studirt.

Durch Säuren werden sie im Allgemeinen auf die Weise zersetzt, dass sich ihr Stickstoff mit dem Wasserstoff des vorhandenen Wassers zu Ammoniak vereinigt, während der Sauerstoff an das Metall tritt. Das gebildete Metalloxyd und das gebildete Ammoniak vereinigen sich mit der Säure.

### Legirungen und Amalgame.

Verbindun-  
gen der  
Metalle  
unter sich.

Die Metalle vermögen sich auch unter sich chemisch zu vereinigen.

Die Verbindungen der Metalle unter sich erhält man durch Zusammenschmelzen derselben. Dabei schmelzen dieselben zwar in der Regel in allen Verhältnissen zusammen, allein es sprechen bestimmte Thatsachen dafür, dass sich Verbindungen der Metalle in bestimmten Aequivalentverhältnissen bilden, die aber mit einem Ueberschuss des einen oder anderen Metalls zusammenschmelzen. Für eine stattfindende, wirklich chemische Vereinigung spricht der Umstand, dass die Vereinigung nicht selten von Feuererscheinung begleitet und es in gewissen Fällen möglich ist, die Verbindung krystallisirt zu erhalten. Die Verbindungen der Metalle unter sich nennt man im Allgemeinen Legirungen. Doch sind darunter weniger stöchiometrische Verbindungen, sondern vielmehr Zusammenschmelzungen zu verstehen. Verbindungen der Metalle mit Quecksilber nennt man Amalgame.

Legirungen  
und Amal-  
game

Die Legirungen besitzen im Allgemeinen die physikalischen Eigenschaften der Metalle: sie zeigen Metallglanz, sind schmelzbar, hämmerbar, dehnbar etc., gute Wärme- und Elektrizitätsleiter, sind als solche nicht in Wasser löslich u. s. w.

zeigen den  
Charakter  
der Metal-  
lität.

Im Allgemeinen sind die Legirungen als gewissermaassen neue Metalle zu betrachten, deren Eigenschaften Mittel derjenigen der sie zusammensetzenden Metalle darstellen.

Ihre Farbe ist verschieden, ihre Härte meist grösser als die der einzelnen Metalle, ihr Schmelzpunkt dagegen niedriger, zuweilen auch niedriger als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden in der Legirung enthaltenen Metalls. So schmilzt das Blei bei 325° C., das Wismuth bei 265° C. und das Zinn bei 228° C., während eine Legirung von 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Wismuth schon bei 98° C., also einer Temperatur schmilzt, die noch nicht einmal so hoch wie die des kochenden Wassers und viel niedriger ist wie die des leichtest

schmelzbaren Metalls der Mischung: des Zinns. Wegen ihrer Leichtflüchtigkeit werden die Legirungen häufig zum Löthen angewendet und dann Lothe genannt.

Loth und  
Löthen.

Die Zähigkeit der Legirungen ist dagegen in der Regel bedeutender, wie die der sie zusammensetzenden Metalle. So ist z. B. eine Mischung von 12 Thln. Blei und 1 Thl. Zink doppelt so zähe als Zink. Die Legirungen leiten im Allgemeinen die Elektrizität schlechter als die Metalle, aus denen sie zusammengesetzt sind und ähnlich verhalten sie sich gegen die Wärme. Ihr spezifisches Gewicht ist meist grösser, als das mittlere spezifische Gewicht der angewandten Metalle. Es erfolgt demnach bei der Vereinigung eine Verdichtung oder Volumverminderung, wie sie gewöhnlich bei der chemischen Vereinigung eintritt. Doch giebt es von dieser Regel auch Ausnahmen. Bei der Vereinigung der Metalle während des Schmelzens wird ferner häufig eine sehr beträchtliche Menge von Wärme frei. So entsteht z. B. eine sehr hohe Temperatur, wenn dünne Blättchen von Platin und Zinn zusammengeschmolzen werden.

Arsen und Antimon als metallähnliche Körper bilden ebenfalls mit Metallen mannigfache Legirungen. Die Legirungen des Arsens sind weiss oder röthlich, vollkommen metallglänzend, leicht schmelzbar und spröde. Bei Luftzutritt erhitzt, entwickeln sie theils arsenige Säure, theils verwandeln sie sich in arsensaure Metallsalze. Mit Salpetersäure oder Königswasser erhitzt, geben sie ebenfalls arsensaure Metallsalze. Mit salpetersaurem Kalium geschmolzen, liefern sie arsensaures Kalium. Auch das Antimon legirt sich leicht mit den Metallen, zuweilen unter Feuererscheinung. Die Antimonlegirungen sind in der Regel von weisser Farbe, haben ausgezeichneten Metallglanz und sind bei vorwaltendem Antimongehalt spröde. Werden sie mit Salpetersäure behandelt, so scheidet sich ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure, oder die sogenannte antimonige Säure als weisses Pulver ab. Mit Salpeter geschmolzen liefern sie antimonsaures Kalium.

Arsen- und  
Antimon-  
legirungen.

Amalgame werden, wie bereits oben erwähnt, die Legirungen der Metalle mit Quecksilber genannt. Die Amalgame sind entweder feste oder teigartig weiche Körper (daher der ältere Name Quickbrei für Amalgam) von ausgesprochenem Metallglanz. Wie man sie gewöhnlich darstellt, sind sie ebensowenig wie die Legirungen als reine chemische Verbindungen, sondern vielmehr als Lösungen solcher Verbindungen in überschüssigem Quecksilber zu betrachten.

Amalgame.

Die Amalgame sind im Ganzen noch wenig untersucht.

Legirungen und Amalgame finden eine sehr ausgebreitete technische Anwendung. Unter den in dieser Beziehung wichtigen Legirungen erwähnen wir Beispiels halber das Messing, Glocken- und Kanonenmetall, Tomback, Neusilber, von den Amalgamen das Zinnamalgam (Spiegelbeleg).

Beispiele  
technisch  
wichtiger  
Legirungen  
und Amal-  
game.

## S a l z e.

Nach der von uns bereits S. 121 gegebenen Definition sind Salze durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entsandene Verbindungen, in welchen sich die gegensätzlichen Eigenschaften beider genannter Körpergruppen mehr oder weniger vollständig ausgeglichen haben und welche ihrer chemischen Zusammensetzung nach als Säuren betrachtet werden müssen, deren Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ganz oder zum Theil ersetzt ist.

Diese Definition ist in der That die umfassendste und zugleich diejenige, die auf rein thatsächlicher, nichts Hypothetisches in sich schliessender Grundlage ruht.

Wasserstoff-  
Oxy- und  
Sulfosäuren.

Betrachten wir uns nun die Säuren vom Standpunkte ihrer chemischen Zusammensetzung, so finden wir, dass ihr Wasserstoff in einigen mit sogenannten Elementen oder einfachen Radicalen verbunden ist; so ist in der Salzsäure der Wasserstoff verbunden mit dem für einfach gehaltenen Chlor, in der Bromwasserstoffsäure mit dem für einfach gehaltenen Brom u. s. w., während in anderen der Wasserstoff mit selbst schon zusammengesetzten Körpern: mit Atomgruppen, vereinigt erscheint; betrachten wir diese Atomgruppen für sich als Ganzes, so können wir uns so ausdrücken: in gewissen Säuren sei der Wasserstoff mit einfachen, in anderen mit zusammengesetzten Radicalen vereinigt. Säuren der letzteren Art sind die Salpetersäure, in welcher H mit  $\text{NO}_6$ , die Schwefelsäure, in welcher  $\text{H}_2$  mit  $\text{S}_2\text{O}_8$  verbunden sind. Die Atomgruppen oder zusammengesetzten Radicale, welche in Säuren der letzteren Art mit Wasserstoff vereinigt sind, enthalten entweder als einen Bestandtheil Sauerstoff und werden dann auch wohl Oxysäuren genannt, oder sie enthalten keinen Sauerstoff, sondern Schwefel und führen dann den Namen Sulfosäuren. Ein Beispiel einer solchen ist die allerdings nur als Anhydrid und in ihren Salzen bekannte Sulfocarbonsäure,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_4$ .

Basen nennen wir im Allgemeinen solche Körper, welche bei ihrer Einwirkung auf Säuren Salze liefern können; nach der Definition der Salze müssen es daher Metalle oder Metallverbindungen sein.

Bildungs-  
weisen der  
Salze.

Die Erfahrung lehrt, dass Salze gebildet werden bei der Einwirkung von Metallen, Metalloxyden, Metallhydroxyden (Metalloxyhydraten) auf Säuren, sodann, bei der Einwirkung von Schwefelmetallen auf Sulfosäuren. Den stärksten basischen Charakter, d. h. die grösste Gegensätzlichkeit der Eigenschaften gegenüber jenen der Säuren, zeigen die sogenannten Hydroxyde der Metalle, auch wohl nach der älteren Theorie vielfach Metalloxyhydrate genannt. Es sind dies, sowie die Säuren selbst, Wasserstoffverbindungen und zwar Wasserstoffverbindungen von Metalloxyden. So wie die Salpetersäure die Wasserstoffverbindung der Atomgruppe  $\text{NO}_6$  ist, so ist das Kaliumhydroxyd:  $\text{H, KO}_2$ , als die Was-

serstoffverbindung der Atomgruppe  $\text{KO}_2$  zu betrachten und so wie die ältere Theorie die Salpetersäure hypothetisch  $\text{NO}_5$ ,  $\text{HO}$  schreibt und als Salpetersäurehydrat bezeichnet, indem sie darin Wasser als solches mit Salpetersäureanhydrid verbunden annimmt, so schreibt sie die Formel des Kaliumhydroxydes  $\text{KO}, \text{HO}$  und nimmt darin  $\text{KO}$ , d. h. Kaliumoxyd, an wirkliches Wasser chemisch gebunden an. Die Stützen dieser hypothetischen Schreibweise sind dieselben wie bei den Säurehydraten, die Vortheile und Nachtheile die gleichen und als Consequenz erscheint hier wie dort: die Durchführung dieser Schreibweise und der ihr zu Grunde liegenden Anschauung auf die Salze selbst. Lassen wir aber alle Hypothesen vorläufig ausser Spiel und bewegen uns ausschliesslich auf thatsächlichem Boden, so haben wir zunächst drei Hauptgruppen von Salzen:

1. Solche, in welchen das Metall mit einfachen Radicalen, sogenannten Elementen (Chlor, Chrom etc.), verbunden ist, und welche daher binär zusammengesetzt sind. Man hat sie früher Haloidsalze genannt, da man die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor unter der Bezeichnung Salzbildner oder Haloide zusammenfasste. Sie fallen zusammen mit den Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetallen. Haloid-,  
Oxy- und  
Sulfosalze.
2. Solche, in welchen das Metall mit zusammengesetzten Radicalen, d. h. mit Atomgruppen verbunden ist und welche daher mindestens ternär zusammengesetzt sind. Man nennt sie Oxy-  
salze (und nannte sie früher Sauerstoffsalze), wenn das zusammengesetzte Radical ein sauerstoffhaltiges ist, man nennt sie Sulfosalze, wenn dasselbe für Sauerstoff Schwefel enthält.
3. Eine weitere Unterscheidung der Salze ist bedingt durch die Thatsache, dass verschiedene Säuren eine verschiedene Anzahl von durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatomen enthalten. Neutrale,  
saure und  
basische  
Salze.

Säuren, welche nur 1 Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, werden einbasische genannt.

Säuren, welche mehrere Atome auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, heissen mehrbasische.

Hierauf gründet sich die Eintheilung der Salze in

1. neutrale oder normale Salze;
2. saure Salze.

Neutrale Salze sind solche, in welchen der Wasserstoff der Säure vollständig durch Metalle ersetzt ist.

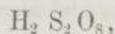
Saure Salze dagegen sind solche, in denen der Wasserstoff der Säure nur zum Theil durch Metalle ersetzt ist.

Hieraus folgt von selbst, dass einbasische Säuren keine sauren, sondern nur neutrale Salze geben können, da ja bei ihnen von einer nur theilweisen Vertretung des Wasserstoffs nicht die Rede sein kann.

Die Salze der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, der Salpetersäure sind selbstverständlich normale oder neutrale; sie enthalten keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff mehr.

Mehrbasische Säuren dagegen können neutrale und saure Salze liefern, je nachdem ihre (mindestens zwei betragenden) Wasserstoffatome ganz, oder nur zum Theil durch Metalle ersetzt werden.

Die Formel der Schwefelsäure ist

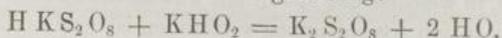


sie ist demnach eine zweibasische Säure.

Wirkt auf die Schwefelsäure 1 Aeq. Kaliumhydroxyd,  $\text{K O}_2 \text{H}$ , ein, so erhält man nach der Formelgleichung



das Salz  $\text{HKS}_2 \text{O}_8$ : saures schwefelsaures Kalium, d. h. Schwefelsäure, in welcher von den beiden H-Atomen nur eines durch 1 Atom K ersetzt ist. In diesem Salze sind nun auch wirklich die für Säuren charakteristischen Eigenschaften der Schwefelsäure keineswegs völlig ausgeglichen; das Salz röthet Lackmus, schmeckt sauer etc. Lässt man aber auf saures schwefelsaures Kalium abermals ein Molekül Kaliumhydroxyd einwirken, so erhält man nach der Formelgleichung:



das neutrale oder normale schwefelsaure Kalium, ein Salz, in welchem keines der für Säuren charakteristischen Merkmale mehr aufzufinden ist.

Die sauren Salze werden im Gegensatze zu den neutralen auch wohl anormale genannt. Zu letzteren gehören aber jedenfalls auch und zwar mit grösserem Recht die

Basische  
Salze.

Basischen Salze. Im Allgemeinen verstehen wir unter basischen Salzen solche anomale Salze, die man nach ihrer Zusammensetzung als Verbindungen von Neutralsalzen mit Oxyden derjenigen Metalle betrachten könnte, welche das neutrale Salz bereits enthält, wobei man beobachtet, dass die Menge des im Oxyde enthaltenen Metalls der im Salze bereits vorhandenen gleich ist, oder zu ihr wenigstens in einem einfachen Verhältnisse steht. Die Formel des normalen oder neutralen salpetersauren Kupfers oder Kupfersulfats ist:



Bei der Einwirkung von Kupferoxyd auf dieses Salz entsteht aber ein an Kupfer reicheres, das basisch-schwefelsaure Kupfer, welches nach der empirischen Formel  $\text{CuNO}_6, 2 \text{CuO}$  zusammengesetzt ist.

Der Begriff der basischen Salze ist aber ein ziemlich unsicherer, da die Constitution dieser Salze noch wenig aufgeklärt und die von der sogenannten modernen Chemie dafür gegebene Begriffsbestimmung weder den Thatsachen völlig entsprechend, noch allgemein durchführbar ist.

Der Begriff der Neutralität der Salze war ursprünglich ein rein empirischer und daraus abgeleitet, dass, wenn man gewisse Säuren mit gewissen Basen zusammenbringt, bei richtigem Mischungsverhältniss Salze entstehen, die sich in Bezug auf Geschmack und Reaction auf Pflanzepapiere vollkommen neutral, d. h. indifferent verhalten, die ebensowohl rothes als blaues Lackmuspapier unverändert lassen. Solche Salze aber entstehen nur bei der Einwirkung von Säuren und Basen von gleich ausgesprochener Stärke ihres chemischen Charakters, also bei der Vereinigung starker Säuren mit starken Basen, oder von schwachen Säuren mit schwachen Basen, indem nur dann bei der stattfindenden chemischen Vereinigung sich die beiderseitigen Eigenschaften vollkommen aufheben oder neutralisiren. Wenn sich aber starke Säuren mit schwachen Basen, oder umgekehrt starke Basen mit schwachen Säuren zu Salzen vereinigen, so lassen diese den überwiegenden chemischen Charakter des einen ihrer Bestandtheile noch erkennen, und solche Salze sind nie neutral in dem Sinne, dass sie Pflanzenstoffe unverändert liessen, weder sauer noch laugenhaft schmeckten. Vielmehr zeigen sie saure Reaction, wenn eine starke Säure mit einer schwachen Basis und basische Reaction, wenn eine starke Basis mit einer schwachen Säure darin verbunden ist. So besitzen alle Salze der Schwefelsäure mit schwachen Basen noch gewissermaassen saure Eigenschaften und reagiren sauer: so das schwefelsaure Aluminium —, das schwefelsaure Eisenoxyd u. a. m.; umgekehrt zeigen alle Salze des Kaliums mit schwachen Säuren noch einen ausgesprochen basischen Charakter, so das kohlen saure Kalium, welches beinahe alle Eigenschaften des freien Kaliumoxydes, nur im gemilderten Grade, zeigt.

Manche neutrale Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, vermögen sich miteinander ebenfalls zu Verbindungen dritter Ordnung zu vereinigen. Derartige Verbindungen zweier neutraler Salze, welche ein und dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, nennen wir Doppelsalze. So ist das schwefelsaure Kalium, welches schon wiederholt als Beispiel dienen musste, ein neutrales Salz, ebenso ist das schwefelsaure Aluminium ein neutrales Salz. Diese beiden Salze vereinigen sich mit einander zu einem Doppelsalze, welches im gewöhnlichen Leben unter dem Namen Alaun bekannt ist.

Auf keinem Gebiete der Chemie macht sich der Umschwung in den theoretischen Anschauungen, welcher sich gegenwärtig vollzieht, in unangenehmer und störenderer Weise geltend, wie bei den Salzen und ihrer althergebrachten, in alle angewandten Doctrinen übergegangenen Nomenclatur, die, Ausdruck eines bestimmten consequent durchgeführten Systems, so lange dieses allgemein angenommen war, an Bestimmtheit nichts zu wünschen übrig liess, gegenwärtig aber, wo andere Anschauungen Geltung erlangt haben, mit diesen unvereinbar scheint.

Die ältere und auch heute noch allgemein übliche Nomenclatur der sogenannten Sauerstoffsalze (Oxysalze) ist nämlich der Ausdruck des dualistischen Systems, welches in den Sauerstoffsäuren Säurehydrate, d. h.

Begriff der Neutralität.

Doppelsalze.

Nomenclatur der Salze.

Verbindungen der Säueranhydride mit Wasser und in der Salzbildung die Vertretung des sogenannten basischen Wassers durch Metalloxyde sah.

Durch Kaliumoxyd verwandelt sich das Salpetersäurehydrat unter Abscheidung von Wasser in salpetersaures Kaliumoxyd, durch Einwirkung von Kaliumoxyd auf Schwefelsäurehydrat dieses entweder in saures oder neutrales schwefelsaures Kaliumoxyd u. s. w. Die ältere Nomenclatur der Salze war demnach sehr einfach: man bildete sie, indem man den Namen der Säure in ein Adjectivum verwandelte und dem als Substantiv fungirenden Namen des Metalloxydes vorsetzte, also schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Bleioxyd, phosphorsaures Calciumoxyd, womit die lateinischen Bezeichnungen: *Cuprum oxydatum sulfuricum*, *Plumbum oxydatum nitricum*, *Kalium oxydatum sulfuricum* völlig im Einklange sind. Neben diesen wissenschaftlichen Namen laufen aber von jeher ebensowohl lateinische wie deutsche empirische einher: so Gyps für schwefelsauren Kalk, Salpeter oder Nitrum für salpetersaures Kaliumoxyd oder Kalium oxydatum nitricum, Alaun oder Alumen für schwefelsaures Thonerde-Kali u. s. w. Für die neueren Anschauungen über das Wesen der Salze passt aber diese Nomenclatur durchaus nicht; denn nach diesen sind in den Salzen weder die unversehrten Säuren noch die unversehrten Basen, d. h. die unversehrten Metalloxyde, mehr enthalten. Im sogenannten salpetersauren Kaliumoxyde sind nämlich weder Schwefelsäure noch Kaliumoxyd mehr enthalten, sondern nur Reste von beiden. Für die neuere Chemie ist nämlich die Formel der Salpetersäure nicht  $\text{NO}_5$ , sondern  $\text{HNO}_6$ , in dem salpetersauren Kaliumoxyde  $\text{KNO}_6$ , findet sich daher von der Salpetersäure der Rest  $\text{NO}_6$ , vom Kaliumoxyde der Rest Kalium u. s. w. Aber ebenso wenig correct sind die für die modernen Theorien gewählten Namen: salpetersaures Kalium, schwefelsaures Calcium, weil auch diese die Unversehrtheit der Säuren voraussetzen lassen. Die vielfach üblichen Bezeichnungen Kaliumnitrat für das salpetersaure Kalium, Calciumsulfat für das schwefelsaure Calcium trifft dieser Vorwurf nicht, allein diese Art der Bezeichnung stösst auf Schwierigkeiten bezüglich der sogenannten Oxydul- und Oxydsalze und anderer Verhältnisse mehr und wir dürfen daher nicht verschweigen, dass das ältere dualistische System eine klare Uebersicht über die Salze geliefert und in dieser Hinsicht seine Aufgabe gelöst hat, während das neue unfertige Haus die Bequemlichkeiten des alten niedergezogenen, noch vielfach vermissen lässt. Die ältere Nomenclatur wird uns daher auch in diesem Werke noch vielfach aushülfsweise dienen müssen.

Eigen-  
schaften  
der Salze.

Was sich über die Eigenschaften der Salze im Allgemeinen anführen lässt, ist Folgendes:

Die Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur meist feste Körper, zum grossen Theil krystallisirbar, doch häufig auch amorph, gefärbt oder farblos. Die durch Vereinigung einer farblosen Säure mit einer farblosen Base gebildeten Salze sind ungefärbt. Eine Basis von bestimmter Farbe dagegen bildet mit den farblosen Säuren meist gefärbte Salze, welche, aus

Wasser krystallisirt, fast alle dieselbe Farbe besitzen. Gefärbte Säuren bilden mit ungefärbten Basen Salze, deren Farbe sich gewöhnlich der der freien Säure mehr oder weniger nähert.

Die Salze zeigen meist einen bestimmten, sehr ausgesprochenen Geschmack, der jedoch gewöhnlich von der Basis abhängig ist. Einige, wie die Natriumsalze, schmecken rein „salzig“ (wie Kochsalz), andere salzig und etwas bitter zugleich (Kaliumsalze), wieder andere intensiv bitter, wie die Magnesiumsalze, einige süß, andere herbe zusammenziehend (metallisch) u. s. w. In einigen Fällen ist jedoch der Geschmack der Salze von dem der Säure abhängig, was z. B. bei den schwefligsauren Salzen der Fall ist.

In höherer Temperatur verhalten sich die Salze sehr verschieden. Einige verändern sich dabei nicht, andere schmelzen, die einen sind flüchtig, die anderen feuerbeständig, wieder andere werden dabei zersetzt.

Ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die Salze ist das Wasser. In der That lösen sich in Wasser sehr viele Salze auf, während allerdings andere darin unlöslich sind. Einige lösen sich auch in Alkohol und Aether, zwei Flüssigkeiten, auf, welche wir erst in der organischen Chemie näher besprechen können. Im Allgemeinen nimmt die Auflöslichkeit der Salze mit der Temperatur zu; doch giebt es von dieser Regel bemerkenswerthe Ausnahmen. Einige Salze sind so sehr auflöslich in Wasser, dass sie selbes der Luft zu entziehen vermögen und sich darin auflösen; sie zerfließen an der Luft.

Viele Salze verbinden sich, wenn sie aus Wasser krystallisiren, mit einem Theile dieses Wassers chemisch und enthalten dann dieses Wasser als wirklichen Bestandtheil. Da dieses chemisch gebundene Wasser in einer ganz bestimmten Beziehung zur Krystallform der Salze steht, so führt es den Namen Krystallwasser. Die Menge dieses Wassers lässt sich stets in Aequivalenten ausdrücken und steht zur Anzahl der in dem Salze enthaltenen Säure- oder Basenäquivalente in einem einfachen Verhältnisse. Das Krystallwasser folgt demnach dem Gesetze der chemischen Proportionen. Die Menge von Krystallwasser, welche ein Salz bei seiner Krystallisation in derselben Temperatur und aus der nämlichen Flüssigkeit aufnimmt, ist stets gleich gross. Bei verschiedener Temperatur dagegen kann sich ein und dasselbe Salz, aus der nämlichen Flüssigkeit krystallisirend, mit verschiedenen Wassermengen chemisch vereinigen und dann auch in verschiedenen Formen krystallisiren. So kann das schwefelsaure Manganoxydul je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation erfolgt, mit 4, 5 und 7 Aeq. Krystallwasser erhalten werden und zeigt je nach der Menge der Krystallwasseräquivalente verschiedene Krystallform. Die Menge der Krystallwasseräquivalente beträgt zuweilen bis zu 24 Aequivalenten, welches oft mehr als die Hälfte des Gewichts der Salze ausmacht. Andere krystallisirbare Salze dagegen enthalten kein Krystallwasser; solche Salze nennt man wasserfreie. Den Krystallwasser enthaltenden Salzen kann dasselbe durch höhere Tempera-

Verhalten  
der Salze  
gegen  
Wasser.

Zerfließ-  
liche Salze.

Krystall-  
wasser.

Wasser-  
freie Salze.

Verwittern  
der Salze.

tur wieder entzogen und es können diese Salze daher durch Erhitzen ebenfalls wasserfrei erhalten werden. So kann man das schwefelsaure Manganoxydul durch Erhitzen bis auf 300°C. wasserfrei erhalten. Andere Salze dagegen verlieren ihr Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft, wobei die Krystalle undurchsichtig werden und zu Pulver zerfallen. Man nennt dies das Verwittern der Salze. Beim Uebergiessen mit Wasser nehmen manche auf die eine oder andere Weise wasserfrei gemachte Salze ihr Krystallwasser wieder auf. Hierauf beruht z. B. das Erhärten des gebrannten Gypses beim Uebergiessen mit Wasser.

Constitu-  
tionswasser.

Wenn man Krystallwasser enthaltenden Salzen ersteres durch Erhitzen entzieht, so beobachtet man, dass ein Theil dieses Wassers viel leichter weggeht, wie der andere, dass z. B. ein Theil dieses Wassers schon bei 100°C. oder einer wenig höheren Temperatur sich vom Salze trennt, während der andere erst bei einer Temperatur von etwa 250°C. oder etwa gar erst bei Rothglühhitze fortgeht. Da nun häufig auch durch Austreibung dieses inniger gebundenen Wassers die Natur des Salzes sich wesentlich ändert, so betrachtet man es als zur Constitution der Salze in einer bestimmten Beziehung stehend und nennt es Constitutions- oder Halhydratwasser.

Verhalten  
der Salze  
gegen  
Säuren.

Salze, welche Krystallwasser enthalten, schmelzen häufig beim Erhitzen. Man sagt dann, die Salze schmelzen in ihrem Krystallwasser.

Bringt man zu einem Salze dieselbe Säure, welche es bereits enthält, so bildet sich entweder ein saures Salz, oder es findet keine chemische Einwirkung statt, das Salz löst sich aber in der zugesetzten Säure auf.

Bringt man zu einem Salze dagegen eine andere Säure, so findet häufig eine chemische Einwirkung statt, die darin besteht, dass die zugesetzte Säure sich mit dem im Salze enthaltenen Metalle vereinigt, während die Säure desselben frei wird (einfache Wahlverwandtschaft). Dieses findet statt:

1. Wenn die zugesetzte Säure mit der Basis des löslichen Salzes eine unlösliche Verbindung bildet.
2. Wenn die zugesetzte Säure eine stärkere ist.
3. Wenn die im Salze enthalten gewesene Säure eine flüchtigere ist.

Wirkt eine gasförmige Säure auf das Salz einer anderen gasförmigen Säure und sind beide Säuren in Wasser wenig löslich und von nahezu gleicher Verwandtschaft zu den Basen, so vertreibt die in grösserer Menge vorhandene Säure die andere.

Verhalten  
der Salze  
gegen  
Basen.

Sowie man die Wirkungen der Säuren auf die Salze im Allgemeinen dahin formuliren kann, dass unter Umständen dadurch chemische Zersetzungen hervorgerufen werden, wodurch die Säure des Salzes durch die neu hinzukommende verdrängt wird, so findet eine ähnliche Beziehung der Basen zu den Salzen statt. Wird die Basis zu einem Salze gesetzt, welche das Salz bereits enthält, so bildet sich entweder ein basischeres Salz, oder wenn das Salz ein saures war, ein neutrales, oder endlich, es findet keinerlei Einwirkung statt.

Ist dagegen die zugesetzte Basis eine andere, wie die im Salze bereits enthaltene, so wird sehr häufig die im Salze enthaltene Basis ausgeschieden, während die neu hinzukommende mit der Säure ein neues Salz bildet. Dies findet namentlich dann statt, wenn die dabei sich bildenden Verbindungen unlöslich sind, die zugesetzte Base einen stärker ausgesprochenen basischen Charakter besitzt, oder endlich die im Salze enthaltene Base eine flüchtige oder flüchtigere ist.

Beim Vermischen zweier verschiedener in Lösung befindlicher Salze können folgende Vorgänge stattfinden:

Gegenseitige Einwirkung der Salze auf einander.

1. Die beiden Salze verbinden sich zu einem Doppelsalze. Dies geschieht aber nur dann, wenn die beiden Salze zwar verschiedene Basen, aber dieselbe Säure enthalten. So verbindet sich das schwefelsaure Kalium mit dem schwefelsauren Aluminium zu einem unter dem Namen Alaun bekannten Doppelsalze.

2. Es findet eine doppelte Zersetzung der beiden Salze in der Weise statt, dass die Säuren ihre Basen vertauschen und zwei neue Salze entstehen (doppelte Wahlverwandtschaft). In diesem Falle entstehen aus zwei neutralen Salzen wieder zwei neutrale Salze, denn beide Salze zersetzen sich dabei im Verhältnisse ihrer Aequivalente.

Vermischt man z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit einer Lösung von salpetersaurem Blei, so bildet sich salpetersaures Kupfer, welches aufgelöst bleibt und schwefelsaures Blei, welches sich unlöslich abscheidet.

Kohlensaures Natrium und salpetersaures Calcium geben durch doppelte Zersetzung salpetersaures Natrium und kohlensaures Calcium.

Derartige Doppelzersetzen finden auch häufig auf sogenanntem trockenen Wege statt, wenn man nämlich die betreffenden trockenen Salze innig gemischt erhitzt.

Durch den galvanischen Strom werden alle Salze, namentlich in wässriger Lösung, leicht zersetzt. Der elektropositive Bestandtheil oder das Metall geht an den negativen, der elektronegative Bestandtheil oder das elektronegative Element (z. B. Chlor) an den positiven Pol. Wir haben bereits weiter oben auseinandergesetzt, wie man sich bei Verbindungen von zweifelhaftem Charakter des Stromes bedient, um über ihren Charakter ein Urtheil zu gewinnen.

Zerlegung der Salze durch den galvanischen Strom.

## Charakteristik der Oxysalze der wichtigeren Säuren.

### Salpetersaure Salze.

Die meisten davon sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Bildung sehr sauerstoffreicher Producte, salpetersaure Salze.

indem dabei eine Zerlegung in salpetrigsaure Salze und freien Sauerstoff, oder in salpetrige Säure, Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd einerseits und Sauerstoff andererseits stattfindet. Auf glühende Kohlen geworfen verpuffen sie, indem die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen verbrennt. Sie sind überhaupt sehr kräftige Oxydationsmittel. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure werden sie in schwefelsaure Salze und Salpetersäure zerlegt (ein Beispiel der Einwirkung der Säuren auf Salze). Setzt man der Mischung des salpetersauren Salzes und der Schwefelsäure vor dem Erhitzen ein wenig Kupferfeile zu, so entwickelt sich Stickoxydgas, welches sich durch die rothen Dämpfe, die es an der Luft erzeugt, leicht zu erkennen giebt. Vermischt man die Auflösung eines salpetersauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen Indigolösung, so wird bei gelindem Erwärmen die Indigolösung entfärbt.

#### Salpetrigsaure Salze.

Salpetrigsaure Salze.

Sie zersetzen sich beim Erhitzen wie die salpetersauren Salze und entwickeln, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, Stickoxydgas und Salpetersäuredampf. Sie sind grossentheils in Wasser löslich. Die wässrige Lösung derselben mit Schwefelsäure und Jodkalium-Stärkekleister versetzt, färbt sich blau. (Empfindlichste Reaction auf salpetrige Säure.)

#### Schwefelsaure Salze.

Schwefelsaure Salze.

Die meisten davon sind in Wasser löslich, einige aber schwer oder gänzlich unlöslich. Die unlöslichen sind meist weiss. Beim Erhitzen werden einige nicht zersetzt, die meisten zersetzen sich aber in der Art, dass die Schwefelsäure entweder als Schwefelsäureanhydrid entweicht, oder in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt. Beim Glühen mit Kohle werden sie meist unter Bildung von Schwefelmetall reducirt, indem der Sauerstoff der Schwefelsäure zur Oxydation der Kohle verwendet wird und das Metall sich mit dem Schwefel vereinigt. Zuweilen ist jedoch diese Zersetzung complicirter Art.

Die löslichen schwefelsauren Salze geben mit den Auflösungen von Baryumsalzen einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

#### Schwefligsaure Salze.

Schwefligsaure Salze.

Nur einige davon sind in Wasser löslich. Beim Erhitzen werden sie entweder in der Weise zersetzt, dass schwefelsaure Salze und Schwefelmetall entstehen, oder sie entwickeln schweflige Säure und hinterlassen Metalloxyde als Rückstand. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, entwickeln sie schwefligsaures Gas; beim Kochen mit concentrirter Sal-

Salpetersäure gehen sie in schwefelsaure Salze über. Aehnlich wirkt darauf Chlor ein. Die löslichen schwefligsauren Salze nehmen auch durch blosses Stehen an der Luft Sauerstoff auf und verwandeln sich allmählich in schwefelsaure Salze.

#### Unterschwefelsaure Salze.

Sie sind alle in Wasser löslich. Beim Erhitzen entwickeln einige schweflige Säure und lassen schwefelsaures Salz im Rückstand; andere werden vollständiger zersetzt, indem Metalloxyd als Rückstand bleibt. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickeln sie schweflige Säure. Durch Salpetersäure und Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt. Durch Baryumsalze werden sie nicht gefällt.

Unter-  
schwefel-  
saure Salze.

#### Unterschwefligsaure Salze.

Meist in Wasser löslich. In der Hitze werden sie in schwefelsaure Salze und Schwefelmetalle zerlegt. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel. Durch concentrirte Salpetersäure und durch Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt.

Unter-  
schweflig-  
saure Salze.

#### Phosphorsaure Salze.

Die neutralen phosphorsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich (nur die phosphorsauren Alkalien sind darin löslich), werden aber leicht von Säuren aufgelöst. Beim Erhitzen mit einer Mischung von Kohle und Borsäure oder Kieselsäure werden sie unter Freiwerden von Phosphor reducirt. Die Salze der dreibasischen Phosphorsäure geben mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber einen gelben, die der zwei- und einbasischen Phosphorsäure einen weissen Niederschlag.

Phosphor-  
saure Salze.

#### Phosphorigsaure Salze.

Ebenfalls in Wasser meist unlöslich. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in der Art, dass Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entweicht, während ein phosphorsaures Salz im Rückstande bleibt. Durch Salpetersäure und durch Chlor gehen sie in phosphorsaure Salze über. Sie sind kräftige Reductionsmittel und reduciren die Metalle aus Silber- und Quecksilbersalzen.

Phosphorig-  
saure Salze.

#### Unterphosphorigsaure Salze.

Verhalten sich in der Hitze ähnlich wie die phosphorigsauren. Sie unterscheiden sich von den phosphorigsauren Salzen vorzugsweise dadurch,

Unter-  
phospho-  
rigsaure  
Salze.

dass sie Baryumsalze nicht fällen, während die neutralen phosphorigsauren Salze damit Niederschläge geben.

#### Arsenigsaure Salze.

Arsenig-  
saure Salze.

Die arsenigsauren Salze sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph und mit Ausnahme der arsenigsauren Alkalien, in Wasser unlöslich. Die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure leicht aufgenommen. Beim Glühen werden sie alle zersetzt und zwar zerfallen sie dabei entweder in sich verflüchtigendes Arsen und ein arsensaures Salz, oder in arsenige Säure, die sich verflüchtigt und in zurückbleibendes Metall-oxyd.

In den Auflösungen der arsenigen Säure und ihrer Salze erzeugt Schwefelwasserstoffgas einen hellgelben Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen, leicht löslich in Schwefelammonium, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak; die wässerigen Auflösungen der arsenigsauren Salze werden ferner durch salpetersaures Silber gelb als arsenigsaures Silber, durch schwefelsaures Kupfer als blaugrünes arsenigsaures Kupfer gefällt. Kalkwasser oder lösliche Kalksalze erzeugen einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Calcium.

Durch reducirende Agentien wie Kohle, Cyankalium, wird aus den arsenigsauren Salzen Arsen abgeschieden; dagegen gehen sie beim Kochen mit Salpetersäure, oder beim Schmelzen mit Salpeter in arsensaure Salze über.

Auf der Unlöslichkeit der arsenigsauren Bittererde und des arsenigsauren Eisenoxyds beruht die Anwendung des Eisenoxydhydrats und der Bittererde als Gegengift bei Arsenikvergiftungen. Die arsenige Säure wirkt nämlich nur durch ihre Aufnahme ins Blut als Gift; wird sie aber rechtzeitig in eine unlösliche Verbindung übergeführt, so wird sie dadurch unschädlich, indem sie nicht weiter mehr resorbirt werden kann.

#### Arsensaure Salze.

Arsensaure  
Salze.

Die arsensauren Salze sind meist in Wasser unlöslich, nur die mit alkalischer Basis sind darin löslich. Die in Wasser unlöslichen lösen sich in Salzsäure auf. In der Glühhitze werden sie nicht, oder nur schwierig zersetzt. In den wässerigen Auflösungen der arsensauren Alkalien erzeugt Schwefelwasserstoff nur sehr allmählich einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen, salpetersaures Silber einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber, schwefelsaures Kupfer einen blaugrünen von arsensaurem Kupfer. Setzt man zur Auflösung der Arsensäure oder eines in Wasser löslichen arsensauren Salzes schwefelsaure Bittererde, Salmiak und Ammoniak, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurem Ammoniak-Bittererde.

Von den arsensauren Salzen kommen einige im Mineralreiche vor.

## Antimonoxydsalze.

Die Antimonoxydsalze erhält man durch Einwirkung der Säure auf das Metall oder auf Antimonoxyd. Sie sind farblos oder gelblich, zeigen metallischen Geschmack und wirken brechenerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn selbe flüchtig ist. In Wasser sind sie meist unlöslich, lösen sich aber in Salzsäure auf. In ihren Auflösungen erzeugt Schwefelwasserstoff einen orangerother Niederschlag von Schwefelantimon; durch viel Wasser werden sie in unlösliche basische und lösliche saure Salze verwandelt. Gegenwart von Weinsäure verhindert die Fällung. Mit organischen Säuren bildet das Antimonoxyd zum Theil lösliche Doppelsalze, von welchen das weinsaure Antimonoxyd-Kalium, der Brechweinstein, als Arzneimittel wichtig ist. Wir werden dieses Salz in der organischen Chemie näher kennen lernen.

Antimon-  
oxydsalze.

## Antimonsaure Salze.

Die antimonsauren Salze sind grösstentheils ungefärbt, meist in Wasser unlöslich, mit Ausnahme der antimonsauren Alkalien und werden schon durch schwache Säuren zersetzt. Aus ihren Lösungen fallen Säuren Antimonsäurehydrat.

Antimon-  
saure Salze.

## Chlorsaure Salze.

Verlieren erhitzt ihren Sauerstoff und lassen Chlormetall im Rückstand. Mit Kohle, Schwefel und anderen verbrennlichen Substanzen, sowie mit allen organischen Substanzen erhitzt, detoniren sie heftig und sind überhaupt sehr kräftige Oxydationsmittel. Mit Schwefelsäure behandelt, liefern sie ein gelbes Gas: die sehr explosive Unterchlorsäure. Wegen ihrer Eigenschaft, mit verbrennlichen oder organischen Körpern erhitzt, oder auch nur zerrieben heftig zu explodiren, sind die chlorsauren Salze mit grosser Vorsicht zu handhabende Körper.

Chlorsaure  
Salze.

## Ueberchlorsaure Salze.

Verhalten sich sehr ähnlich den chlorsauren. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt Ueberchlorsäure in der Kälte nicht, auch Salzsäure, Salpetersäure und schweflige Säure zersetzen wässrige Lösungen von Ueberchlorsäure und ueberchlorsauren Salzen nicht, zuvor zugefügte Indigotinctur wird daher auch nicht entfärbt (unterscheidende Reaction von allen übrigen Säuren des Chlors).

Ueberchlor-  
saure Salze.

## Unterchlorigsaure Salze.

Sie zeigen alle den charakteristischen Geruch der unterchlorigen Säure. Ihre Lösungen bleichen organische Farbstoffe, z. B. Lackmus und

Unter-  
chlorig-  
saure Salze.

Indigo und werden technisch als Bleichmittel verwendet. Sie verhalten sich als kräftige Oxydationsmittel.

#### Brom- und jodsaure Salze.

Brom- und  
jodsaure  
Salze.

Verhalten sich im Allgemeinen wie die chlorsauren Salze. Durch schweflige Säure werden sie zu Brom- und Jodmetallen reducirt.

#### Kohlensaure Salze.

Kohlen-  
saure Salze.

Die meisten neutralen sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in überschüssiger Kohlensäure, oder in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser auf. Bei starkem Erhitzen verlieren die meisten mehr oder weniger leicht die Kohlensäure, welche als Gas (Anhydrid) entweicht. Beim Uebergiessen mit Säuren brausen sie alle auf, indem sie Kohlensäuregas entwickeln, welches in Kalkwasser geleitet, darin einen weissen Niederschlag erzeugt.

#### Borsaure Salze.

Borsaure  
Salze.

Meist in Wasser unlöslich. In der Hitze schmelzen sie zu farblosen, durchsichtigen, glasartigen Massen. In ihren concentrirten Lösungen bewirkt der Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure ihre Zersetzung unter Abscheidung von Borsäure in Krystallen. Uebergiesst man sie mit etwas Schwefelsäure und Weingeist und zündet letzteren an, so brennt er mit grünesäumter Flamme.

#### Kieselsaure Salze.

Kieselsaure  
Salze.

Sie werden auch Silicate genannt. Die meisten in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen schmelzen sie; jedoch bedürfen einige dazu einer sehr hohen Temperatur. Aus den löslichen wird durch Säuren die Kieselsäure als Kieselgallerte ausgeschieden. Die unlöslichen werden zum Theil beim Kochen mit Säuren unter Abscheidung von Kieselgallerte zersetzt (aufgeschlossen); viele aber können durch Kochen mit Säuren nicht aufgeschlossen werden. Um diese aufzuschliessen, muss man sie mit kohlen-sauren Alkalien schmelzen. Mit Fluorcalcium (Flussspath) und Schwefelsäure erwärmt, oder der Einwirkung der Flusssäuredämpfe ausgesetzt, entwickeln alle kieselsauren Salze Fluorkieselgas.

#### Selensaure und selenigsaure Salze.

Selensaure  
und selenig-  
saure  
Salze.

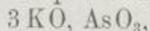
Auf Kohle erhitzt, entwickeln sie den Geruch nach Selen und werden zu Selenmetallen reducirt. Aus den selenigsauren Salzen wird durch schweflige Säure rothes Selen abgeschieden. Zu Baryumsalzen verhalten sich die selensauren Salze wie die schwefelsauren. Durch Kochen mit

Chlorwasserstoffsäure werden die selensauren Salze zu selenigsauren reducirt.

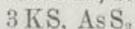
## Sulfosalze.

Gewisse Schwefelmetalle (Sulfobasen) können sich mit anderen Schwefelmetallen, oder auch wohl mit gewissen Schwefelverbindungen der Metalloide (Sulfosäuren) zu Verbindungen vereinigen, die sich ganz ähnlich den Sauerstoffsalzen verhalten und in welchen, ähnlich wie in letzteren, der eine Bestandtheil sich elektropositiv und der andere elektronegativ verhält, in welchen daher das eine Schwefelmetall sich wie eine Basis, d. h. wie ein basisches Oxyd und der andere Bestandtheil wie eine Säure verhält. Wegen dieses Charakters dieser Schwefeldoppelverbindungen werden sie Sulfosalze genannt.

Bezüglich ihrer Zusammensetzung gestatten die Sulfosalze dieselben Betrachtungen wie die Sauerstoffsalze. Man kann sie nach der älteren dualistischen Theorie als Verbindungen elektropositiver und elektronegativer Sulfide auffassen und, sowie man die Formel des arsenigsauren Kaliumoxydes von diesem Standpunkte aus schreibt:



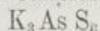
so kann man die des proportional zusammengesetzten Sulfosalzes: des sulfoarsenigsauren Kaliumsulfids, schreiben:



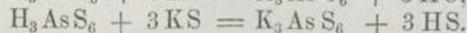
oder aber man kann die Sulfosalze gemäss der neueren Theorie als Sulfosäuren auffassen, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist und sowie man vom Standpunkte dieser Theorie die Formel des arsenigsauren Kaliums



schreibt, jene des proportionalen Sulfosalzes



schreiben. Die Bildung beider Salze wäre dann ebenfalls völlig analog und würde durch nachstehende Formelgleichungen ausgedrückt:

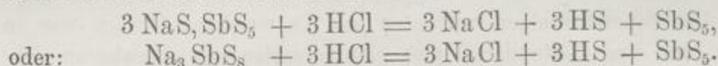


Dagegen ist aber zu bemerken, dass factisch die Bildung der Sulfosalze gewöhnlich nicht auf diesem Wege erfolgt und gerade auch bei den beiden oben gewählten Beispielen nicht, da weder das Hydrat der arsenigen noch jenes der sulfarsenigen Säure für sich bekannt sind, man vielmehr beide Säuren nur in ihren dreibasischen Salzen und als Anhydride kennt. Die gewöhnlichste Bildungsweise der Sulfosalze führt zu einer sehr einfachen Definition der Sulfosalze: Sulfosalze sind Sauerstoffsalze oder Oxysalze, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Auch in ihren Eigenschaften bieten die Sulfosalze eine grosse Analogie mit den Sauerstoffsalzen dar. Viele davon sind krystallisirbar. Durch

Die Sulfosalze sind den Sauerstoffsalzen in der Regel proportional zusammengesetzt.

Sauerstoffsäuren werden sie meist in der Art zersetzt, dass sich das elektro-negative Schwefelmetall abscheidet, während sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und gleichzeitig ein Sauerstoffsalz gebildet wird. So giebt Antimonsulfid-Schwefelnatrium oder sulfoantimonsaures Natrium:  $3 \text{NaS}$ ,  $\text{SbS}_5$  nach der älteren und  $\text{Na}_3\text{SbO}_8$  nach der neueren Theorie, mit Chlorwasserstoff behandelt, Sulfantimonsäure oder Antimonsulfid (Goldschwefel der Pharmacie), welches als orangerother Niederschlag herausfällt, Chlor-natrium und Schwefelwasserstoff, welcher als Gas entweicht:



Bildungs-  
weisen.

Die Sulfosalze entstehen theils durch unmittelbare Vereinigung, theils und weit häufiger durch Umsetzung von Sauerstoffsalzen mittelst Schwefelwasserstoffgas, wobei der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes Wasser bildet, während der Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs tritt. So giebt arsensaures Natrium und Schwefelwasserstoff sulfarsensaures Natrium und Wasser:

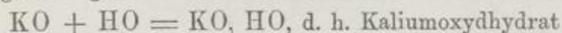


Einige Sulfosalze kommen im Mineralreiche vor.

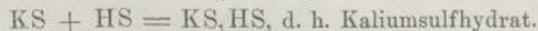
Sulf-  
hydrate.

Unter der Bezeichnung Sulphydrate verstand die ältere Theorie Körper, welche durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf elektropositive Schwefelmetalle entstehen und nach deren Zusammensetzung man sie als Metalloxyhydrate betrachten kann, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

So erhält man bei der Einwirkung von Wasser auf Kaliumoxyd nach der Formelgleichung:



so bei der Einwirkung von Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff) auf Kaliumsulfuret nach der Formelgleichung:



Sowie die Metalloxyhydrate starke Basen sind, so erscheinen die Metallsulphydrate als starke Sulfobasen.

Die neuere Theorie, welche zunächst das Hypothetische der Annahme von Wasser und Schwefelwasserstoff als solcher in diesen Körpern betont, nennt erstere Hydroxyde und letztere Hydrosulfide. Sie schreibt, wenn wir bei den gegebenen Beispielen stehen bleiben wollen, ihre Formeln empirisch  $\text{KHO}_2$  und  $\text{KHS}_2$ , oder betrachtet sie, auf ihre Constitution eingehend, vom Standpunkt der atomistischen Molekulartheorie als Wasser und Schwefelwasserstoffmoleküle, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom eines einwerthigen Metalls ersetzt ist.

## Eintheilung der Metalle.

Wir theilen die Metalle in zwei grössere Gruppen und diese in mehrere Unterabtheilungen ein und zwar in nachstehender Weise:

Eintheilung der Metalle.

## I. Leichte Metalle, mit den Unterabtheilungen:

1. Metalle der Alkalien;
2. Metalle der alkalischen Erden;
3. Metalle der eigentlichen Erden.

## II. Schwere Metalle, mit den Unterabtheilungen:

1. unedle Metalle;
2. edle Metalle.

Diese Eintheilung ist nichts weniger wie besonders rationell, sie ist aber von einigem praktischen Werthe.

Wir werden nun nach diesem Eintheilungsprincipe die wichtigeren Metalle und ihre Verbindungen der Reihe nach beschreiben, uns aber bei der Beschreibung der Salze möglichst kurz fassen und nur diejenigen hervorheben, welche irgend ein praktisches Interesse darbieten.