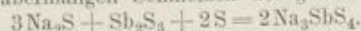


Das SCHLIPPE'sche Salz kann auch auf trockenem Wege dargestellt werden, indem man in einem hessischen Tiegel 8 T. entwässertes Natriumsulfat mit 3 T. Kohle bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, wobei Reduktion zu Natriumsulfid stattfindet:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$ , und in die Schmelze ein Gemisch aus 6 T. Stibium sulfuratum laevigatum und 1,2 Schwefel einträgt. Das Erhitzen wird im bedeckten Tiegel bis zum abermaligen Schmelzen der ganzen Masse fortgesetzt:



Nach dem Erkalten wird das Salz durch Umkristallisieren gereinigt.

Die Isolierung des SCHLIPPE'schen Salzes in reinem Zustande dient zur Befreiung des Präparats von Arsen, das hierbei als leicht lösliches Natriumsulfarseniat in Lösung bleibt. Das SCHLIPPE'sche Salz ist gegen Säuren außerordentlich empfindlich, schon durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft bedeckt es sich mit einer rothbraunen Schicht von Antimonpentasulfid, ältere Präparate sind daher selten farblos.

Die wichtigste Prüfung des Goldschwefels ist die auf Arsen, die auf der Löslichkeit des Arsensulfids in Ammoniumcarbonat beruht (s. Stibium sulfuratum nigrum laevigatum). Bei mangelhaftem Auswaschen könnte der Goldschwefel lösliche Sulfide oder Sulfate enthalten. Beides würde sich in dem Filtrat des mit Goldschwefel geschüttelten Wassers erkennen lassen, Sulfide durch eine durch Silbernitrat hervorgerufene Bräunung (Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), Sulfate durch Bariumnitrat.

## Wismut, Bi.

Atomgewicht 208.

Das Wismut gehört zu den selteneren Elementen und kommt meistens gediegen vor, besonders im Gneis und als Begleiter von Kobalt- und Silbererzen. In Deutschland findet es sich namentlich im sächsischen Erzgebirge. Von seinen Verbindungen finden sich am häufigsten Wismutocker,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , und Wismutglanz,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Die Gewinnung des Metalls aus den Erzen gestaltet sich sehr einfach. Früher gewann man es durch einfaches Ausschmelzen, Aussaigern, bei niedrigerer Temperatur, heute werden die Erze geröstet, um Schwefel und einen Teil des Arsens zu entfernen, und nach Zusatz von Kohle, Eisen und Schlacke geschmolzen, wobei sich das Wismut unter einer, Kobaltspeise genannten Schicht ansammelt. Es ist leichter schmelzbar und bleibt beim Erkalten länger flüssig als die Kobaltspeise und wird, nachdem diese erstarrt ist, abgestochen. Um ganz reines, namentlich arsenfreies Wismut zu erhalten, wird es mit dem 20. Teile seines Gewichts an Kalialpeter geschmolzen, wodurch Arsen, Schwefel, Selen und Tellur zu löslichen Verbindungen oxydiert werden, die durch Auswaschen entfernt werden.

Sowohl in der Gruppe der Halogene, als auch in der Schwefelgruppe nähern sich die Eigenschaften der Elemente mit zunehmendem Atomgewicht denen der Metalle. In noch höherem Maße ist das in der Stickstoffgruppe der Fall. Schon beim Antimon sind die metallischen Eigenschaften in vieler Hinsicht ausgeprägt, wengleich auch die nicht-metallischen, säurebildenden Eigenschaften noch deutlich hervortreten. Diese treten beim Wismut ganz zurück, vielmehr schließt es sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz den Metallen an. Durch die Zusammensetzung seiner Verbindungen und die Übereinstimmung, die sie häufig in der Kristallform mit denen des Arsens und Antimons zeigen (Isomorphie, S. 149), steht es aber in sehr naher Beziehung zu diesen, so daß es der Stickstoffgruppe zuzurechnen ist.

Das Wismut ist ein rötlich-weißes, stark glänzendes Metall. Es ist sehr spröde und läßt sich leicht pulvern, sein spezifisches Gewicht



beträgt 9,7, der Schmelzpunkt liegt bei 270°, doch wird er durch geringe Beimengungen stark beeinflusst. Beim Übergange aus dem flüssigen in den festen Zustand dehnt es sich stark aus, so daß die Dichte des geschmolzenen Wismuts größer ist als die des festen, es verhält sich also beim Erstarren wie das Wasser. Bei Weißglut verflüchtigt es sich. Wismut ist ein guter Leiter der Elektrizität, und zwar leitet es, wie die wahren Metalle, um so besser, je tiefer die Temperatur ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft unveränderlich, beim Erhitzen verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Wismutoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . In Salzsäure ist es unlöslich, heiße Schwefelsäure löst es zu Wismutsulfat,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , Salpetersäure zu Wismutnitrat,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , Königswasser zu Wismutchlorid,  $\text{BiCl}_3$ . Diese Lösungen enthalten das dreiwertige Wismutjon  $\text{Bi}^{+++}$ . Durch Zinn, Zink, Eisen und einige andere Metalle wird das Wismut aus seinen Lösungen ausgefällt. Mit vielen Metallen läßt es sich zu Legierungen zusammenschmelzen, von denen einige einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzen und deshalb von praktischer Bedeutung sind. Es handelt sich hierbei um die allgemeine Erscheinung, daß Beimengungen den Schmelzpunkt jeder reinen Substanz erniedrigen. Solche leicht schmelzbare Wismutlegierungen sind das Rose'sche Metall, das aus 1 T. Zinn, 1 T. Blei und 2 T. Wismut besteht und bei 94° schmilzt, und das bei 71° schmelzende Wood'sche Metall, das aus 4 T. Wismut, 2 T. Blei und je einem Teil Zinn und Kadmium zusammengesetzt ist. Noch leichter schmelzbare Mischungen lassen sich durch eine Beimengung von Quecksilber erreichen. Diese Legierungen werden benutzt, um Abdrücke von Holzschnitten darzustellen, ferner dienen sie als Ersatz der Ölbäder bei chemischen Arbeiten. Die Hauptmenge des Wismuts findet zu pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten Verwendung, und zwar dienen hierzu namentlich das basisch-salpetersaure Salz, ferner das Oxyjodid, das Karbonat und einige Salze des Wismuts mit organischen Säuren. Es handelt sich hierbei stets um unlösliche Verbindungen, die auf sezernierenden Wundflächen eine Sekretionsbeschränkung hervorrufen und wachstumshemmend auf Bakterien wirken. Sie sind auf wunden Flächen durchaus reizlos und bilden so eine Schutzdecke, unter der die wunde Stelle heilen kann.

Das Wismut tritt in allen seinen beständigen Verbindungen dreiwertig auf. Gemäß seinem deutlich metallischen Charakter bildet es, abweichend von den andern Elementen der Stickstoffgruppe, keine Wasserstoffverbindung. Dem Antimon gleicht es darin, daß der basische Charakter seines Oxyds nur schwach ausgeprägt ist, so daß die Salze gegen Wasser nicht beständig sind, sondern sehr leicht der hydrolytischen Spaltung unterliegen, wobei in Wasser unlösliche basische Salze ausfallen. Die Wismutsalze sind daher nur bei Gegenwart freier Säure klar löslich. Ihre Zersetzung durch Wasser ist charakteristisch für Wismut. Die löslichen Wismutsalze sind giftig, ihre Wirkung ist ähnlich der der Quecksilbersalze, aber infolge ihrer starken Neigung zur Bildung unlöslicher basischer Verbindungen viel schwächer.

#### Halogenverbindungen des Wismuts.

Mit Chlor verbindet sich das Wismut beim Erhitzen im Chlorstrome zu **Wismuttrichlorid**,  $\text{BiCl}_3$ , einer weißen, kristallinischen Masse, die den Namen Wismutbutter führt. Sie schmilzt bei 225—230°



und siedet bei 447°. Man stellt die Verbindung durch Auflösen von Wismut in Königswasser, Abdampfen der überschüssigen Säure und Destillation des Rückstandes dar. Das Wismutchlorid löst sich nur in Säuren klar auf, beim Verdünnen mit Wasser tritt Hydrolyse ein, wobei Wismutoxychlorid als weißer Niederschlag ausfällt:



Das Wismutjon  $\text{Bi}^{+++}$  ist also neben Wasser nicht beständig. Das im Wismutoxychlorid enthaltene einwertige Radikal  $-\text{BiO}$ , Bismutyl, findet sich in allen basischen Wismutsalzen. Das Oxychlorid ist weniger löslich und entsteht daher leichter als die andern basischen Wismutsalze, man gibt daher, wenn man z. B. Wismut in salpetersaurer Lösung erkennen will, der mit Wasser verdünnten Lösung etwas Ammoniumchlorid hinzu, worauf sich das beständige Wismutoxychlorid ausscheidet.

Das Wismutoxychlorid findet als Schminkeweiß Verwendung. Zu seiner Darstellung wird Wismut in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand dreimal mit konzentrierter Salzsäure versetzt und eingedampft. Dann erwärmt man im Wasserbade bis zur Vertreibung sämtlicher Salzsäure und spült den Rückstand in viel heißes Wasser. Das Präparat soll frei von Blei und Arsen sein.

Auch das Wismutbromid,  $\text{BiBr}_3$ , und das Wismutjodid,  $\text{BiJ}_3$ , entstehen bei direkter Einwirkung der Halogene auf Wismut. Das Jodid fällt auch auf Zusatz von Kaliumjodid zu einer schwach sauren Wismutlösung als brauner Niederschlag, der sich im Überschuß des Kaliumjodids zu einer roten Flüssigkeit löst. Diese Lösung enthält Kaliumwismutjodid,  $\text{KBiJ}_4$ , das Kaliumsalz der Säure,  $\text{HBiJ}_4$ , die auch in freiem Zustande existiert und beim Auflösen von Wismutjodid in Jodwasserstoffsäure entsteht ( $\text{BiJ}_3 + \text{HJ} = \text{HBiJ}_4$ ). Das Wismutfluorid,  $\text{BiF}_3$ , bildet sich bei der Auflösung von Wismutoxyd in Flußsäure.

Das **Wismutoxyjodid**,  $\text{BiOJ}$ , *Bismutum oxyjodatum*, findet beschränkte medizinische Verwendung. Es ist ein lebhaft ziegelrotes Pulver. Seine Darstellung beruht auf der Umsetzung zwischen Wismutsubnitrat und Kaliumjodid:  $\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 + \text{KJ} = \text{BiOJ} + \text{KNO}_3$ . Man erhitzt 10 T. Wismutsubnitrat eine Stunde auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 4 T. Kaliumjodid in 50 T. Wasser und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus. Das Präparat sei frei von Arsen, Nitrat und löslichen Jodverbindungen (KJ). Seine richtige Zusammensetzung ergibt sich aus der Wismutbestimmung. Mit der zehnfachen Menge Salpetersäure im Porzellantiegel zur Trockne verdampft und bis zur Gewichtskonstanz schwach geglüht, muß es 66–67,5 % Wismutoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , hinterlassen.

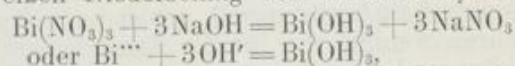
#### Sauerstoffverbindungen des Wismuts.

Die wichtigste Sauerstoffverbindung des Wismuts ist das Wismuttrioxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , das beim Verbrennen von fein verteiltem Wismut entsteht (Flores Bismuti), oder beim Erhitzen des Wismutnitrats:

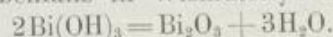


Es ist ein gelbes, bei hoher Temperatur rotbraunes Pulver, das sich in Säuren unter Bildung des dreiwertigen Kations  $\text{Bi}^{+++}$  auflöst.

Alkalien und Ammoniak fällen aus den Lösungen der Wismutsalze einen weißen Niederschlag von Wismuthydroxyd,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ :



das beim Erhitzen ebenfalls in Wismutoxyd übergeht:



Das Wismuthydroxyd ist nicht, wie die Hydroxyde der andern Elemente der Stickstoffgruppe, als eine Säure aufzufassen, da es in Kalilauge unlöslich ist, vielmehr ist es eine Base, deren drei Hydroxyle durch Säurereste ersetzt werden können, wie im Wismutchlorid,  $\text{BiCl}_3$ ,

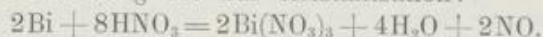


Wismutnitrat,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , Wismutsulfat,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ . Bei  $100^\circ$  verliert das Wismuthydroxyd eine Molekel Wasser und geht in die Verbindung  $\text{BiO}\cdot\text{OH}$ , Bismutylhydroxyd, über, von der sich die basischen Wismutsalze durch Ersatz des Hydroxyls durch einen Säurerest ableiten.

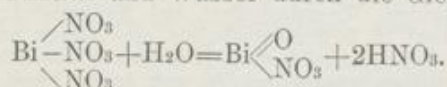
Noch zwei andere Verbindungen des Wismuts mit Sauerstoff sind bekannt, das Wismutoxydul,  $\text{BiO}$ , das bei der Reduktion eines Wismutsalzes durch Zinnchlorür-lösung als schwarzes Pulver entsteht, das sich leicht zu Wismutoxyd oxydiert, und das Wismutpentoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , das auf folgende Weise erhalten wird. Leitet man Chlor durch eine Suspension von Wismuthydroxyd in kochender Kalilauge, so entsteht ein roter Niederschlag des Kaliumsalzes der Verbindung  $\text{HBiO}_3$ , die wegen der Ähnlichkeit ihrer Zusammensetzung mit der der Salpetersäure Wismutsäure genannt wird, aber nur außerordentlich schwach saure Eigenschaften besitzt. Die Wismutsäure selbst ist ebenfalls rot und entsteht aus dem Kaliumsalz durch Behandeln mit kohlen säurehaltigem Wasser. Bei mäßigem Erwärmen geht sie in ihr Anhydrid, Wismutpentoxyd, über:  $2\text{HBiO}_3 = \text{Bi}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , das ein unlösliches, braunes Pulver darstellt und beim Erhitzen leicht in Wismuttrioxyd und Sauerstoff zerfällt. Im Wismutpentoxyd und in der Wismutsäure ist das Wismut als fünfwertig anzusehen.

#### Salze des Wismuts mit sauerstoffhaltigen Säuren.

**Wismutnitrat**,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , salpetersaures Wismut. Diese Verbindung entsteht beim Auflösen des Wismuts in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung bis zur Kristallisation:



Das Salz bildet große, säulenförmige Kristalle, die bei  $78^\circ$  schmelzen und sich in Salpetersäure lösen. Aus dieser Lösung fällt Wasser basische Nitrate. Die Zusammensetzung dieses Niederschlags wechselt nach der Menge und Temperatur des zugesetzten Wassers und der Dauer seiner Einwirkung. Am einfachsten läßt sich die Umsetzung zwischen Wismutnitrat und Wasser durch die Gleichung ausdrücken:



Es kann aber die Hydrolyse mehr oder weniger weit gehen, außerdem enthält das basische Salz stets Wasser chemisch gebunden, so daß der Niederschlag als ein wasserhaltiges Gemisch von basischem Wismutnitrat mit Wismutoxyd von wechselnder Zusammensetzung aufzufassen ist.

**Basisches Wismutnitrat**, Bismutum subnitricum, Magisterium Bismuti. Dieses sowohl in der Medizin, als auch in der Kosmetik (als Schminke) viel gebrauchte Präparat ist die wichtigste Wismutverbindung. Es ist ein weißes, geschmackloses Pulver, das aus mikroskopisch kleinen, säulenförmigen Kristallen besteht und dem Wasser infolge fortschreitender hydrolytischer Spaltung saure Reaktion erteilt. Beim Glühen hinterläßt es Wismutoxyd. Aus den schon erörterten Gründen muß bei der Darstellung des basischen Wismutnitrats, wenn es einen bestimmten Wismutgehalt besitzen soll, genau nach den Angaben der Vorschrift verfahren werden, die für die Arzneibücher verschiedener Länder verschieden sind. Das deutsche, schweizer und österreichische Arzneibuch verlangen, daß 100 T. Bismutum subnitricum beim Glühen 79–82 T. Wismutoxyd hinterlassen. Ein solches Präparat entspricht einem Gemenge von  $\text{BiO}\cdot\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BiO}\cdot\text{NO}_3 + \text{BiO}\cdot\text{OH}$ .

**Darstellung.** Ein Teil grob gepulvertes Wismut wird in kleinen Mengen in 5 T., auf  $75\text{--}90^\circ$  erwärmte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 eingetragen und die Auflösung durch Erwärmen unterstützt. Nach mehrtägigem Stehen



wird die Lösung klar abgossen und zur Kristallisation eingedampft. Die Kristalle von Wismutnitrat werden mit wenig salpetersäurehaltigem Wasser einige Male abgospült, dann wird 1 T. davon mit 4 T. Wasser gleichmäßig zerrieben und unter Umrühren in 21 T. siedendes Wasser eingetragen. Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird er von der Flüssigkeit getrennt, mit 20 T. kaltem Wasser gewaschen und bei 30° getrocknet.

Man erhält bei dieser Darstellungsweise selbst aus einem arsenhaltigen Wismut ein arsenfreies Präparat, da das Arsen von der heißen Salpetersäure der vorgeschriebenen Konzentration zu Arsensäure oxydiert wird, die als unlösliches Wismutarseniat zurückbleibt.<sup>1</sup>

**Prüfung.** Die vorgeschriebene Zusammensetzung besitzt das Präparat, wenn 100 T. beim Glühen 79–82 T. Wismutoxyd hinterlassen. Die Prüfung auf Arsen kann nicht direkt mit BETTENDORFF'schen Reagens geschehen, da die Reaktion durch die Salpetersäure beeinflusst wird. Man löst daher den aus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bestehenden Glührückstand in Salzsäure und prüft diesen. Das Wismutsubnitrat soll sich ferner bei gewöhnlicher Temperatur in 50 T. verdünnter Schwefelsäure klar (Blei) und ohne Kohlensäureentwicklung (Soda) auflösen und mit Natronlauge erwärmt nicht nach Ammoniak riechen. Diese Prüfungen sind erforderlich, da dem zum Ausfällen des Subnitrats dienenden Wasser zur Beschleunigung der Ausfällung zuweilen Soda oder Ammoniak zugesetzt wird. Ferner prüft man auf Kupfer (Blaufärbung der Lösung in verdünnter Schwefelsäure beim Übersättigen mit Ammoniak). Die Abwesenheit von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden ergibt sich daraus, daß die schwefelsaure Lösung nach dem Ausfällen des Wismuts durch Schwefelwasserstoff ein Filtrat gibt, das beim Eindampfen keinen wägbaren Rückstand hinterläßt.

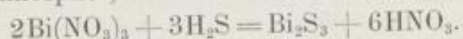
Das als **Bismutum carbonicum** medizinisch angewandte Salz ist ein basisches Karbonat, das ungefähr der Zusammensetzung  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

**Darstellung:** 100 T. mit Wasser zu einem Brei angeriebenen kristallisierten Wismutnitrats werden unter Umrühren in eine heiße Lösung von 50 T. Ammoniumkarbonat in 1000 T. Wasser eingetragen. Unter Umrühren wird 1–2 Stunden digeriert und dann filtriert. 100 T. sollen bei schwachem Glühen wenigstens 85 T. Wismutoxyd hinterlassen. Sonst prüft man wie bei Bismutum subnitricum.

Eine in Wasser lösliche Wismutverbindung ist das unter dem Namen Bismutum phosphoricum solubile als innerliches Antiseptikum angewandte Präparat. Es enthält außer Wismutphosphat, das für sich in Wasser unlöslich ist, auch Natriumphosphat und stellt eine komplexe Verbindung vor (s. dort).

### Wismutsulfid.

**Wismuttrisulfid**,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , kommt im kristallisierten Zustande in der Natur als Wismutglanz vor, der mit dem Grauspießglanz isomorph ist. Aus den Lösungen der Wismutsalze wird es durch Schwefelwasserstoff als amorpher, braunschwarzer Niederschlag gefällt:



In heißer Salzsäure und Salpetersäure ist das Schwefelwismut löslich, in Schwefelkalium und Schwefelammonium löst es sich im Gegensatz zum Schwefelarsen und Schwefelantimon nicht auf, es besitzt also, ebenso wie das Oxyd des Wismuts, keine sauren Eigenschaften.

Die Erkennung der Wismutsalze beruht einmal auf der Bildung der in Wasser unlöslichen basischen Salze, besonders des Oxychlorids (vgl. S. 225), und ferner auf ihrer leichten Reduzierbarkeit. Mit Soda auf Kohle geglüht geben sie ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag von Wismutoxyd. Auch in Lösung lassen sich die Wismutverbindungen unter Abscheidung von metallischem Wismut leicht reduzieren. Ein sehr empfindliches Wismutreagens ist eine alkalische Lösung von Zinnchlorür (man versetzt eine Zinnchlorürlösung mit soviel Natronlauge, daß sich das anfangs ausfallende Zinnhydroxydul wieder löst), die aus Wismutsalzlösungen schwarzes metallisches

<sup>1</sup> Archiv der Pharmazie 1880, 109.



Wismut ausfällt. (Die Mischung darf nicht erwärmt werden, da sonst leicht eine schwarze Ausscheidung von Zinn erfolgt.)

Die Elemente der Stickstoffgruppe zeigen ein Wachsen der Atomgewichte in folgender Reihenfolge: N, P, As, Sb, Bi. Auf die Abschwächung der sauren Natur ihrer Hydroxyde in derselben Reihenfolge und auf das immer stärkere Hervortreten des metallischen Charakters ist bei den einzelnen Elementen hingewiesen worden. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die Änderungen ihrer physikalischen Eigenschaften mit steigendem Atomgewicht.

	Atomgewicht.	Spez. Gew.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.
Stickstoff	14,01		-210°	-195
Phosphor	31,0	1,83	44°	290
Arsen	75,0	5,73		etwa 450
Antimon	120,2	6,71	630°	über 1300
Wismut	208,0	9,8	270°	bei Weißglut.

## Vanadin, Niob, Tantal.

Der Stickstoffgruppe schließen sich die drei sehr seltenen Elemente Vanadin, Niob und Tantal an, die fünfwertig, und zwar säurebildend, auftreten, aber keine Wasserstoffverbindungen bilden.

Das **Vanadin**, V, Atomgewicht 51,2, kommt in der Natur in Form von Salzen der Vanadinsäure,  $H_3VO_4$ , vor. Sein Name stammt von Vanadis, dem Beinamen der skandinavischen Göttin Freya, wegen seines Vorkommens in skandinavischen Erzen. Die Darstellung des reinen Elements gelingt durch Reduktion des Vanadinchlorids durch Wasserstoff. Es ist ein weißes, glänzendes, sehr hartes Metall, das die Oxyde  $V_2O$ ,  $V_2O_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $V_2O_4$ ,  $V_2O_5$  bildet, sich also in diesen Verbindungsformen ganz dem Stickstoff anschließt. Von dem Pentoxyd  $V_2O_5$  leitet sich nicht nur die Vanadinsäure,  $H_3VO_4$ , sondern auch eine Pyrovanadinsäure,  $H_4V_2O_7$ , und eine Metavanadinsäure,  $HVO_3$ , und noch einige andere Säuren ab, die durch Austritt mehrerer Molekeln Wasser aus mehreren Molekeln der gewöhnlichen Vanadinsäure entstehen. Das Vanadin vermag auch mit Säuren Salze zu bilden, doch tritt in diesen das dreiwertige Radikal VO, Vanadyl, auf, z. B. in den Salzen  $VOCl_3$  und  $(VO)_2(SO_4)_3$ . Es bildet auch Salze, in denen es drei- und vierwertig auftritt. Ein Pentachlorid gibt es vom Vanadin nicht, hingegen die leicht flüchtigen Chlorverbindungen  $VCl_2$ ,  $VCl_3$ ,  $VCl_4$ . Es vermag auch, wie Arsen und Antimon, Sulfosalze zu bilden, z. B. das Ammoniumsalz  $(NH_4)_3VS_4$ . Die Vanadinsäure wird in der Anilinfarbertechnik benutzt, da sie die Fähigkeit besitzt, gewisse Oxydationen, wie die des Anilins zu Anilinschwarz durch Natriumchlorat, katalytisch zu beschleunigen.

**Niob**, Nb, Atomgewicht 93,5, kommt zusammen mit Tantal in einigen seltenen Mineralien, wie Columbit und Tantalit, vor. Es ist ein silberweißes Metall von großer Härte, das durch Reduktion seines Chlorids durch Wasserstoff gewonnen wird. Seine Verbindungsformen sind fast dieselben wie die des Vanadins; es bildet die Oxyde  $Nb_2O_3$ ,  $Nb_2O_4$  und  $Nb_2O_5$ , die Niobsäure,  $H_3NbO_4$ , und einige wasserärmere Säuren, die Chloride  $NbCl_3$  und  $NbCl_5$  und das Oxychlorid  $NbOCl_3$ .

**Tantal**, Ta, Atomgewicht 181, hat neuerdings wegen seiner Verwendung zu elektrischen Glühlampen, wozu es wegen seines hohen Schmelzpunkts und der starken Lichtemission, die es bei hoher Temperatur besitzt, geeignet ist, eine größere praktische Bedeutung gewonnen. Die hierzu erforderlichen Fäden von metallischem Tantal werden hergestellt, indem ein Oxyd des Tantals in Drahtform in eine Glasbirne wie ein Glühfaden in eine elektrische Lampe eingeschmolzen und, nachdem die Luft aus der Birne entfernt worden ist, ein Wechselstrom hindurchgeschickt wird. Hierdurch wird das Oxyd in Tantal und Sauerstoff zerlegt, der Sauerstoff wird durch die Luftpumpe fortwährend entfernt, während das Tantal als grauer, biegsamer Metallfaden zurückbleibt. Das Tantal schmilzt erst zwischen 2250 und 2300°. Es bildet mit Sauerstoff die beiden Verbindungen  $Ta_2O_5$  und  $Ta_2O_4$ , die Säuren entsprechen denen des Niobs. Gegenüber den Halogenen tritt es nur fünfwertig auf, bildet also



die Verbindungen  $TaF_5$ ,  $TaCl_5$ ,  $TaBr_5$ ,  $TaJ_5$ . Das Tantalfluorid bildet mit andern Fluoriden Doppelverbindungen, wie das schwer lösliche Kaliumtantalfluorid  $K_2TaF_7$ .

## Gruppe des Kohlenstoffs und Siliciums.

Während sowohl bei den Halogenen, als auch in der Schwefel- und Stickstoffgruppe die Wertigkeit gegenüber dem Wasserstoff eine andere ist als gegen Sauerstoff, sind Kohlenstoff und Silicium gegen beide Elemente vierwertig.

### Kohlenstoff, C.

Atomgewicht 12.

Der Kohlenstoff ist durch die große Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen ausgezeichnet, die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist größer als die der kohlenstofffreien Verbindungen aller andern Elemente zusammen. Aus diesem Grunde werden die Kohlenstoffverbindungen besonders behandelt, mit ihrem Studium befaßt sich die sogenannte „organische Chemie“, die ihren Namen daher hat, daß fast alle durch den tierischen oder pflanzlichen Organismus erzeugten chemischen Verbindungen kohlenstoffhaltig sind. Die Ursache dieses großen Umfangs der Chemie des Kohlenstoffs liegt in der Fähigkeit der Kohlenstoffatome zur gegenseitigen Bindung, einer Eigenschaft, die andere Elemente nur in geringem Maße besitzen, und die bei ihnen nur zu unbeständigen Verbindungen führt. Im Wasserstoffperoxyd sind zwei Sauerstoffatome, im Hydrazin zwei Stickstoffatome miteinander verbunden, die Anzahl der Kohlenstoffatome aber, die in gegenseitige Bindung treten kann, ist eine sehr große und diese Verbindungen zeichnen sich durch große Beständigkeit aus. Hier sollen nur die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, die sich denen der andern Elemente anschließen, besprochen werden. Als vierwertiges Element bildet der Kohlenstoff die Verbindungen  $CO_2$ , Kohlendioxyd,  $CS_2$ , Schwefelkohlenstoff,  $CCl_4$ , Tetrachlorkohlenstoff,  $CH_4$ , Methan usw. Nur in einer einzigen Verbindung, dem Kohlenoxyd,  $CO$ , tritt er zweiwertig auf. Trotz der großen Zahl seiner Verbindungen, die überall in der belebten Natur verbreitet sind, gehört der Kohlenstoff nicht zu den reichlich vorkommenden Elementen. Aus der S. 15 gegebenen Übersicht über die Häufigkeit des Vorkommens der Elemente ergibt sich, daß er gegenüber andern Elementen, wie Sauerstoff, Silicium, Aluminium, Eisen, sehr zurücktritt.

**Elementarer Kohlenstoff** tritt in verschiedenen allotropen Modifikationen auf. Er findet sich in der Natur in zwei kristallisierten Formen, als Diamant und als Graphit, außerdem kennt man noch den amorphen Kohlenstoff, wie er in unreinem Zustande beim Erhitzen organischer Verbindungen unter Luftabschluß zurückbleibt und rein im Lampenruß vorliegt. Die beiden kristallisierten Formen zeigen die größten physikalischen Verschiedenheiten, Härte, Farbe, Durchsichtigkeit, spezifisches Gewicht, Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität sind bei beiden gänzlich verschieden. Wieder ganz andere Eigenschaften zeigt der amorphe Kohlenstoff. Daß dennoch die drei Substanzen lediglich verschiedene Modifikation desselben Elements sind, geht daraus hervor, daß sie beim Verbrennen dasselbe Produkt,