

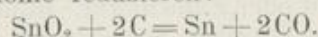
zur Entdeckung eines neuen Elements, das er Germanium nannte. Außer im Argyrodit, Ag_6GeS_5 , findet sich das Germanium noch in sehr geringer Menge in wenigen andern Mineralien. In elementarem Zustande wird es aus seinem Dioxyd, GeO_2 , durch Erhitzen mit Holzkohle als ein graues Pulver vom spezifischem Gewicht 5,4 abgeschieden, das bei 900° schmilzt. In seinen Verbindungen tritt es zwei- und vierwertig auf, es bildet demnach ein Monoxyd, GeO , und ein Dioxyd, GeO_2 , denen die Hydrate Ge(OH)_2 und Ge(OH)_4 entsprechen. Das Dioxyd, das in Wasser leicht löslich ist, entsteht beim Verbrennen des Germaniums in reinem Sauerstoff. Auch die beiden Sulfide GeS , Germaniummonosulfid, und GeS_2 , Germaniumdisulfid, sind bekannt, von denen das letzte durch Fällung einer sauren Lösung des Dioxyds durch Schwefelwasserstoff als voluminöser, weißer Niederschlag erhalten wird, der sich in Wasser und noch leichter in Schwefelalkalien löst. Das Monosulfid ist grauschwarz und entsteht durch Reduktion des Disulfids im Wasserstoffstrom. Mit Chlor bildet das Germanium die beiden Verbindungen GeCl_2 und GeCl_4 , beim Überleiten von Chlorwasserstoff über das erhitzte Metall entsteht Germaniumchloroform, GeHCl_3 , eine bei 23° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Das Kaliumgermaniumfluorid, K_2GeF_6 , ist dem Kieselfluorwasserstoff isomorph.

Zinn, Sn.

Atomgewicht 119.

Das Zinn, Stannum, schließt sich durch seine Vierwertigkeit dem Kohlenstoff und Silicium an, doch bildet es auch eine Reihe von Verbindungen, in denen es zweiwertig ist. Es bildet zwar eine der Kohlensäure und Kieselsäure entsprechende Verbindung, doch besitzt es einen ziemlich stark ausgeprägten metallischen Charakter, so daß es auch basenbildend auftritt.

Das Zinn gehört zu den am längsten bekannten Elementen, schon im Altertume wurde es von den Phöniziern aus Großbritannien nach den Mittelmeerländern gebracht. Sein hauptsächlichstes Vorkommen ist das im Zinnstein, SnO_2 , dessen Hauptfundorte sich in Cornwall und auf der Sundainsel Banca befinden. Der Zinnstein läßt sich leicht durch Erhitzen mit Kohle reduzieren:



Das so abgeschiedene Element hat durchaus metallische Eigenschaften. Es ist von weißer, silberähnlicher Farbe, hat starken Glanz, schmilzt bei 232° und kristallisiert beim Erkalten. Destillierbar ist es erst bei Weißglühhitze. Das Zinn kommt in Form von Stangen in den Handel, die beim Biegen ein knisterndes Geräusch, das Zinngeschrei, von sich geben, das von dem kristallinen Gefüge des Zinns herrührt. Das Metall ist weich und dehnbar, es läßt sich zu dünnen Blättern, Zinnfolie oder Stanniol und unechtem Blattsilber, auswalzen und verliert dabei die kristallinen Eigenschaften. Sehr bemerkenswert ist sein Verhalten bei Temperaturänderungen. Beim Erhitzen bis auf 100° nimmt seine Dehnbarkeit zu, dann wieder ab, und bei 200° ist es so spröde, daß man es zu Pulver zerstoßen kann. Eine noch stärkere Veränderung erleidet es durch starke Abkühlung. Wird es lange Zeit der Winterkälte ausgesetzt, so zerfällt es allmählich zu einem grauen, glanzlosen Pulver, das sich beim Erwärmen über $+20^\circ$ wieder in das gewöhnliche, weiße Zinn umwandelt. Es handelt sich hier um zwei allotrope Modifikationen, von denen die eine oberhalb, die andere unterhalb $+20^\circ$, beständig ist. Diese Erscheinung ist für die technische Verwendung des Zinns von großer Bedeutung, denn da bei uns die Temperatur meistens tiefer liegt als $+20^\circ$, so befinden

sich aus weißem Zinn gefertigten Geräte fast stets in metastabilem Zustande (S. 120). Daß sie dennoch beständig sind, rührt von der großen Langsamkeit der Umwandlung der weißen Modifikation in die graue her, hat sie aber an einer Stelle einmal begonnen, so pflanzt sie sich allmählich durch die ganze Masse des Zinns fort. Hierdurch erklärt sich die Entstehung von Löchern und der allmähliche Zerfall bei Zinndächern, Orgelpfeifen usw. Der Übergang der weißen Modifikation in die graue findet am schnellsten bei -48° statt, bei tieferer Temperatur ist er langsamer infolge der bei jedem chemischen Vorgang eintretenden Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Sinken der Temperatur. Bei der bei uns herrschenden Temperatur tritt die Umwandlung in der Regel nur ein, wenn das weiße Zinn mit dem grauen in Berührung kommt, die Erscheinung hat daher den Charakter einer ansteckenden Krankheit und wird Zinnpest genannt. Das spezifische Gewicht des weißen Zinns beträgt 7,29, das des grauen 5,8.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zinn widerstandsfähig gegen atmosphärische Einflüsse und wird infolgedessen vielfach zum Überziehen anderer Metalle benutzt, namentlich von Eisen und Kupfer, um sie vor Oxydation zu schützen. Verzinnetes Eisenblech führt den Namen Weißblech, es wird durch Eintauchen von gereinigtem Eisenblech in geschmolzenes Zinn hergestellt. Übrigens ist dieser Überzug nur so lange ein Schutzmittel, als das Eisen vom Zinn vollständig bedeckt ist, tritt aber das Eisen an einer Stelle hervor, so oxydiert es sich schnell. (Umgekehrt wie das Zinn, verhält sich hierin das Zink, vgl. dort.) Entsprechend seinem metallischen Charakter vermag das Zinn Salze zu bilden, in denen es als Kation auftritt, und zwar leiten sich zwei Reihen Salze von ihm ab, die des zweiwertigen Zinns, die Stannoverbindungen oder Zinnoxidulverbindungen genannt werden, und die des vierwertigen Zinns, die Stanniverbindungen oder Zinnoxidverbindungen, z. B. SnCl_2 , Stannochlorid oder Zinnchlorür, und SnCl_4 , Stannichlorid oder Zinnchlorid. In den Salzlösungen bildet es mithin entweder zweiwertige Stannoionen Sn^{++} oder vierwertige Stannijonen Sn^{++++} . Die Salze sind indessen stark hydrolytisch gespalten und reagieren daher sauer. Die Verbindungen des zweiwertigen Zinns werden leicht zu denen des vierwertigen oxydiert, sie wirken daher als energische Reduktionsmittel. In Salzsäure löst sich das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Stannochlorid, konzentrierte Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Stannosulfat:



Konzentrierte Salpetersäure verwandelt es unter heftiger Reaktion in ein weißes, amorphes Pulver, H_2SnO_3 , Metazinnsäure, die der Kohlen- säure und der Metakieselsäure entsprechend zusammengesetzt ist, in verdünnter Salpetersäure hingegen löst es sich allmählich zu Stanno- nitrat, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$. Alkalien lösen es unter Wasserstoffentwicklung zu Salzen der Metazinnsäure:

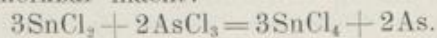


Das Zinn findet eine vielseitige Verwendung zu Geräten, es dient ferner zum Löten, zum Überziehen anderer Metalle und zu Legierungen. Von diesen sind die wichtigsten die Bronze (etwa 90 T. Kupfer, 6–8 T. Zinn und etwas Zink und Blei) und das Britanniametall (9 T. Zinn

und 1 T. Antimon). Die früher üblich gewesene Darstellung der Spiegel durch Belegen der Glasplatte mit Zinnamalgame (einer Legierung von Zinn und Quecksilber), die wegen der Giftigkeit des Quecksilbers Bedenken erregen mußte, ist heute durch die Darstellung versilberter Spiegel verdrängt. Das zur technischen Verwendung gelangende Zinn ist meistens bleihaltig. Da das Blei gesundheitsschädlich ist und viel leichter in Lösung geht als Zinn, so dürfen nach gesetzlicher Bestimmung Eß- und Kochgeschirre aus Zinn höchstens 10% Blei enthalten. Das zur Verzinnung der Innenseite solcher Gefäße benutzte Zinn, ferner die Druckvorrichtungen zum Ausschank von Bier, die Metallteile der Siphons für kohlenensäurehaltige Getränke und der Kindersaugflaschen dürfen nur 1% Blei enthalten.

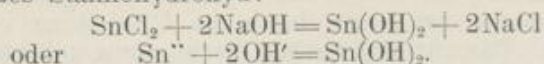
Stannoverbindungen.

Stannochlorid, SnCl_2 , Zinnchlorür, entsteht durch Auflösung von Zinn in Salzsäure: $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$. Aus der Lösung scheiden sich beim Eindampfen Kristalle der Zusammensetzung $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab, die unter dem Namen Zinnsalz bekannt sind und in der Färberei als Beizmittel technische Verwendung finden, da das Salz die Fähigkeit besitzt, mit Farbstoffen unlösliche Verbindungen zu bilden (S. 217). Es ist in Wasser sehr leicht löslich, gibt aber mit viel Wasser eine trübe Lösung, da sich infolge hydrolytischer Spaltung ein basisches Salz bildet: $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + \text{HCl}$. Auf Zusatz von Salzsäure klärt sich die Lösung. In wasserfreiem Zustande erhält man das Zinnchlorür durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoff als eine weiße kristallische Masse, die bei 250° schmilzt und bei 610° destilliert. Das Stannochlorid oxydiert sich sehr leicht zu Stannichlorid, selbst der Luftsauerstoff wirkt schon oxydierend, eine wässrige Lösung des Salzes trübt sich daher mit der Zeit unter Abscheidung von Zinnoxchlorür, während die Lösung Stannichlorid enthält: $3\text{SnCl}_2 + \text{O} = \text{SnCl}_4 + 2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Das Zinnchlorür wirkt daher als energisches Reduktionsmittel und besitzt die Fähigkeit, manche andere Metalle aus ihren Lösungen abzuscheiden. Hiervon wird namentlich zur Erkennung des Quecksilbers (s. dort) und Arsens (S. 209) Gebrauch gemacht. Die Prüfung der Chemikalien auf einen Gehalt an Arsen geschieht in der Regel mit Hilfe der BETTENDORFF'schen Zinnchlorürlösung, die eine Auflösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure darstellt. Bei Gegenwart einer Arsenverbindung oxydiert sich das Zinnchlorür zu Zinnchlorid, während das Arsen in elementarem Zustande abgeschieden wird und sich selbst bei sehr geringen Mengen noch durch eine allmählich auftretende Braunfärbung bemerkbar macht:



Darstellung der BETTENDORFF'schen Zinnchlorürlösung. 5 T. Zinnchlorür werden mit 1 T. Salzsäure zu einem Brei angerührt, worauf die Mischung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt wird. Die durch Absetzen geklärte Lösung wird durch Asbest filtriert. Die Flüssigkeit muß stark rauchen, darf höchstens blaßgelb gefärbt sein und muß mindestens das spezifische Gewicht 1,9 besitzen. Sie muß in mit Glasstopfen verschlossenen, kleinen, ganz gefüllten Flaschen aufbewahrt werden. Zur Prüfung einer Flüssigkeit auf Arsen vermischt man 1 Vol. davon mit 2 Vol. Zinnchlorürlösung und läßt eine Stunde stehen. Außer Arsen werden auch Quecksilber, Selen und Tellur durch dieses Reagens gefällt.

Stannoxyd, SnO, Zinnoxidul, und Stannohydroxyd, Sn(OH)₂, oder Zinnhydroxydul. Aus einer Zinnchlorürlösung fällt Natronlauge weißes Stannohydroxyd:



Der Niederschlag löst sich in Salzsäure wieder zu Stannochlorid, er löst sich aber auch im Überschuß der Natronlauge, wobei sich Natriumstannit bildet:



Das Stannohydroxyd reagiert also sowohl als Base, wie als Säure, da es sowohl mit Säuren, als mit Basen Salze zu bilden vermag. Die Lösung des Natriumstannits enthält die Ionen Na' und SnO". Auch in dieser alkalischen Lösung besitzt das Zinn ein starkes Bestreben, in den vierwertigen Zustand überzugehen, auch sie wirkt daher stark reduzierend. Man benutzt sie zu einer sehr empfindlichen Reaktion auf Wismut, das durch sie aus seinen Lösungen metallisch abgeschieden wird (S. 227). Das Stannohydroxyd geht beim Erhitzen in schwarzes Stannoxyd, SnO, über, das an der Luft zu Stannioxyd, SnO₂, verbrennt.

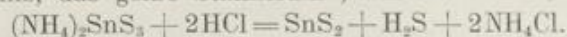
Stannosulfid, SnS, Zinnsulfür, fällt durch Schwefelwasserstoff als braunschwarzer Niederschlag aus der Lösung eines Stannosalzes:



Dieser Niederschlag löst sich in den einfachen Alkalisulfiden, wie K₂S, oder in farblosem Ammoniumsulfid nicht auf, wohl aber in gelbem Ammoniumsulfid. Hierbei geht das Zinn in den vierwertigen Zustand über, und es bildet sich das Ammoniumsalz der Sulfozinnsäure, Ammoniumsulfostannat:



Dieses Salz wird durch Salzsäure unter Abscheidung von Schwefelzinn zerlegt, doch scheidet sich jetzt die Schwefelverbindung des vierwertigen Zinns, das gelbe Stannisulfid, aus:



Die Fähigkeit zur Bildung von Sulfosäuren teilt das Zinn mit dem Arsen und Antimon, es bildet daher in der Analyse mit diesen beiden Elementen zusammen eine Gruppe.

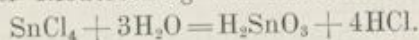
Von den sonstigen Stannoverbindungen ist nur noch das Stannosulfat, SnSO₄, zu nennen, das beim Erwärmen des Zinns mit Schwefelsäure entsteht.

Stanniverbindungen.

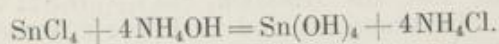
In vierwertigem Zustande ist das Zinn vorzugsweise säurebildend, seine basenbildenden Eigenschaften treten hier sehr zurück.

Stannichlorid, SnCl₄, Zinnchlorid, entsteht beim Verbrennen metallischen Zinns im Chlorgase. Es ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 2,28, die bei 114° siedet. In Wasser löst es sich unter starker Erwärmung. Dieselbe Lösung erhält man auch beim Auflösen des Zinns in Königswasser. Beim Eindampfen kristallisiert es mit verschiedenem Kristallwassergehalt, die Verbindung SnCl₄·5H₂O, die sehr zerfließliche Kristalle bildet, ist unter dem Namen Zinnbutter bekannt. Eine konzentrierte Lösung des Zinnchlorids findet unter dem Namen Zinn-

komposition oder Physik in der Färberei als Beize Verwendung, ebenso wie das Doppelsalz, welches das Zinnchlorid mit Ammoniumchlorid bildet, das Pinksalz, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$. Diese Verbindung ist als das Ammoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure H_2SnCl_6 zu betrachten, die aus der stark salzsauren Lösung des Stannichlorids in schon bei Zimmertemperatur schmelzenden Blättchen auskristallisiert. Das Stannichlorid ist abweichend von den eigentlichen Metallchloriden auch in vielen organischen Lösungsmitteln, wie Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff löslich und besitzt die Fähigkeit, auch mit Chloriden vieler Metalloide kristallisierte Verbindungen einzugehen, z. B. $\text{SnCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ und $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SCl}_4$. In der wässrigen Lösung des Zinnchlorids findet Hydrolyse statt und beim Kochen fällt allmählich ein weißer Niederschlag von Zinnsäure:



Stannioxyd, SnO_2 , oder Zinndioxyd und **Zinnsäure.** Das Stannioxyd stellt als Zinnstein das wichtigste Zinnerz dar. Es entsteht beim Verbrennen des Zinns und ist als das Anhydrid der Zinnsäure zu betrachten. Versetzt man die Lösung des Stannichlorids mit Ammoniak, so fällt ein gallertartiger, weißer Niederschlag von Zinnhydroxyd:



Das Zinnhydroxyd oder Orthozinnsäure ist aber wenig beständig, es geht leicht in die wasserärmere Verbindung H_2SnO_3 über, die Zinnsäure genannt wird. Die Zinnsäure löst sich in Säuren und auch in Alkalien, mit denen sie Salze bildet, z. B. K_2SnO_3 , Kaliumstannat. Behandelt man metallisches Zinn mit konzentrierter Salpetersäure, so geht es nicht in Lösung, sondern verwandelt sich in ein weißes Pulver, dem ebenfalls die Zusammensetzung H_2SnO_3 zukommt, das aber andere Eigenschaften besitzt als die durch Fällung erhaltene Verbindung, und Metazinnsäure genannt wird. Die Metazinnsäure ist in Säuren unlöslich, doch löst sie sich nach der Behandlung mit starker Salzsäure in Wasser. Man nimmt zur Erklärung des Unterschieds der beiden Säuren an, daß die Metazinnsäure ein Polymeres der Zinnsäure darstellt: $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x$. Beim Erhitzen gehen sie beide in Zinndioxyd über: $\text{H}_2\text{SnO}_3 = \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Natriumstannat bildet sich auch beim Zusammenschmelzen von Zinndioxyd mit Ätznatron:

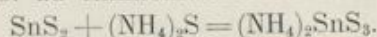


Das aus der Lösung dieser Verbindung auskristallisierende Salz $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ findet als Präpariersalz in der Färberei und beim Zeugdruck Verwendung. Das Zinndioxyd dient zur Herstellung von Milchglas und Email, da es Glasflüsse weiß und undurchsichtig macht.

Stannisulfid, SnS_2 , Zinnsulfid, ist von gelber Farbe und wird aus den Lösungen der Stannisalze durch Schwefelwasserstoff gefällt:

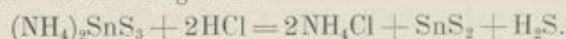


Es löst sich in Alkalisulfiden und in Ammoniumsulfid zu Salzen der Sulfozinnsäure, z. B. zu Ammoniumsulfostannat:



Die Sulfozinnsäure, H_2SnS_3 , ist in freiem Zustande nicht existenzfähig, sondern zerfällt sofort in Stannisulfid und Schwefelwasserstoff,

daher wird das Stannisulfid aus seiner Lösung in Ammoniumsulfid durch Säuren wieder ausgefällt:



Durch Erhitzen von Zinnfeile mit Schwefel und Ammoniumchlorid entsteht das Stannisulfid in goldgelben Schuppen, die unter dem Namen Musivgold als unechte Goldfarbe zum Bronzieren Verwendung finden.

Analytisches. Zinnverbindungen geben, wenn sie mit trockenem Natriumkarbonat und Kaliumcyanid auf Holzkohle vor dem Lötrohr erhitzt werden, ein dehnbares Metallkorn nebst einem weißen Beschlag von Zinnoxid. Durch Zink wird das Zinn aus seinen Salzlösungen als graues Metallpulver ausgefällt. Die Zinnsalze geben, je nachdem, ob es sich um Stanno- oder um Stannverbindungen handelt, ganz verschiedene Reaktionen.

Reaktionen der Stannojonen. Natronlauge fällt weißes, im Überschuß der Natronlauge lösliches Stannohydroxyd. Diese alkalische Stannitlösung wirkt stark reduzierend, aus Wismutsalzen scheidet sie metallisches Wismut ab (S. 227). Ammoniak fällt aus Stannosalzen ebenfalls Stannohydroxyd, ein Überschuß löst es aber nicht. Schwefelwasserstoff fällt schwarzbraunes Stannosulfid, das sich in konzentrierter Salzsäure löst, die Reaktion $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{SnS} + 2\text{HCl}$ ist also umkehrbar. In Ammoniak und farblosem Ammoniumsulfid löst es sich nicht, da das zweiwertige Zinn keine Sulfosäure bildet, wohl aber in gelbem Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfostannat, $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$. Aus dieser Lösung wird durch Salzsäure gelbes Stannisulfid, SnS_2 , gefällt. Versetzt man die Lösung eines Stannosalzes mit einigen Tropfen einer Quecksilberlösung, so findet Reduktion zu Quecksilberchlorür (Kalomel) und sodann zu metallischem Quecksilber statt, es fällt daher zunächst ein weißer Niederschlag, der alsbald grau wird:



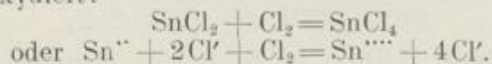
Wenn das Stannojon Sn^{++} zu Stannijon Sn^{+++} oxydiert wird, so nimmt es zwei positive Ionenladungen auf, die es dem Quecksilberjon entzieht, die Reaktion läßt sich mithin als Ionengleichung schreiben:



Reaktionen der Stannijonen. Natronlauge fällt aus der Lösung der Stannisalze weißes Stannihydroxyd (Zinnsäure), das sich im Überschuß der Natronlauge zu Natriumstannat löst. Schwefelwasserstoff fällt gelbes Stannisulfid, SnS_2 , das sich sowohl in farblosem, als in gelbem Ammoniumsulfid und auch in konzentrierter Salzsäure löst. Mit Quecksilberchlorid reagieren die Stannverbindungen nicht, doch werden sie durch metallisches Eisen zu Stannoverbindungen reduziert, worauf die Reduktion des Quecksilberchlorids eintritt.

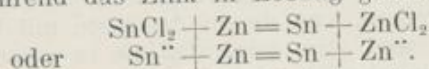
Bei der quantitativen Bestimmung wird das Zinn als Zinndioxyd gewogen.

Oxydation und Reduktion der Ionen. Wirkt ein Oxydationsmittel auf eine Stannoverbindung ein, so geht sie in eine Stanniverbindung über, so wird Stannochlorid durch elementares Chlor zu Stannichlorid oxydiert:

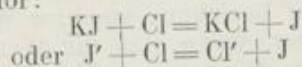


Es ist also die Oxydation des Zinns mit dem Übergange in eine höhere

Wertigkeitsstufe oder, was dasselbe ist, mit der Vermehrung seiner positiven Ionenladungen verbunden. Jedem Oxydationsvorgang muß ein Reduktionsvorgang gegenüberstehen, denn da die Lösung eines Elektrolyten elektrisch neutral ist (S. 90), so müssen den positiven Ladungen, die in unserem Beispiele das Stannoion aufnimmt, ebenso viele neu auftretende negative Ionenladungen gegenüberstehen. Das sind diejenigen, die das vorher elektrisch neutrale Chlor beim Übergange in den Ionenzustand aufgenommen hat, das elementare Chlor ist zu Chlorjon reduziert worden. Ganz allgemein ist eine Aufnahme positiver oder eine Abgabe negativer Ionenladungen gleichbedeutend mit Oxydation, eine Aufnahme negativer oder eine Abgabe positiver Ionenladungen gleichbedeutend mit Reduktion. Bringt man z. B. ein Stück metallisches Zinn in eine Zinnchlorürlösung, so wird das Zinn ausgefällt, während das Zink in Lösung geht:



Das Zinn gibt also seine positive Ladung ab, es wird reduziert, das Zink nimmt sie auf, es wird oxydiert. Bei der Reaktion zwischen Kaliumjodid und Chlor:



findet Oxydation des Jodjons zu elementarem Jod und Reduktion des elementaren Chlors zu Chlorjon statt. Es nimmt also der als Oxydationsmittel bezeichnete Stoff entweder negative Ladung auf oder er gibt positive ab, während es sich bei dem Reduktionsmittel umgekehrt verhält.

Einteilung der Elemente nach dem periodischen System.

Bei den Halogenen, bei der Gruppe des Schwefels und bei der des Stickstoffs konnten wir innerhalb jeder einzelnen Gruppe eine fortlaufende Änderung der Eigenschaften mit zunehmendem Atomgewicht beobachten. Farbe, spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt, Siedepunkt und elektrochemisches Verhalten ändern sich in derselben Reihenfolge wie die Atomgewichte, es besteht also eine Beziehung zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten. Diese Erscheinung erstreckt sich über das ganze Gebiet der Chemie. Ordnet man die Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte in eine Reihe, so zeigt sich indessen, daß sich die Eigenschaften nicht von dem Element mit dem niedrigsten bis zu dem mit dem höchsten Atomgewicht fortlaufend ändern, daß vielmehr die einander ähnlichen Elemente, wie Chlor und Brom, nicht nebeneinander stehen, daß aber die zusammengehörigen Elemente in bestimmten Zwischenräumen wiederkehren. Sieht man von dem Element mit dem niedrigsten Atomgewicht, dem Wasserstoff, ab, so ergibt sich für die nächstfolgenden acht Elemente die Reihe:

Helium	Lithium	Beryllium	Bor	Kohlenstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Fluor
Atomgewicht 4	7	9,1	11	12	14	16	19.

Setzt man die Reihe weiter fort, so lautet sie für die folgenden acht Elemente:

	Neon	Natrium	Magnesium	Aluminium	Silicium	Phosphor	Schwefel	Chlor
Atomgewicht	20	23	24,3	27,1	28,3	31	32	35,5.

Wir finden in den letzten Gliedern der beiden Reihen zwei Halogene, in den vorletzten die einander nahestehenden Elemente Sauerstoff und Schwefel, in den vorhergehenden zwei Glieder der Stickstoffgruppe usw. Es ergibt sich also eine bestimmte Periode, nach der die zusammengehörigen Elemente wiederkehren. Dehnt man die Tafel über sämtliche Elemente aus und stellt die nach ihren chemischen Eigenschaften zusammengehörigen Elemente untereinander, so erhält man die das periodische System der Elemente erläuternde nebenstehende Tafel. Die Gesetzmäßigkeiten, die sich aus ihr ergeben, wurden 1869 gleichzeitig von MENDELEJEFF und LOTHAR MEYER erkannt und dahin ausgesprochen, daß die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind. Die Tafel enthält neun Vertikalreihen, von denen die erste mit 0, die andern mit I—VIII bezeichnet sind. Sie zeigt, daß die in einer Vertikalreihe stehenden Elemente ähnliche Eigenschaften haben, daß sie zusammen eine natürliche Gruppe bilden. Sie zeigt aber ferner, daß die Reihenfolge der nach der Größe ihrer Atomgewichte geordneten Elemente in einer bestimmten Beziehung zu ihrer Wertigkeit steht. Am deutlichsten tritt das hervor, wenn man die Wertigkeit gegen Sauerstoff betrachtet, und zwar, da manches Element, wie Schwefel und Chlor, sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbindet, die höchste Oxydationsstufe in Betracht zieht. In der mit I bezeichneten Vertikalreihe stehen die einwertigen Alkalimetalle, deren typische Vertreter Kalium und Natrium sind. In der Reihe II stehen die zweiwertigen Metalle der Calciumgruppe, in Reihe III die dreiwertigen Metalle der Aluminiumgruppe, Reihe IV enthält die vierwertigen Elemente Kohlenstoff und Silicium, Reihe V die fünfwertigen Elemente der Stickstoffgruppe, Reihe VI, in der der Sauerstoff hierbei außer Betracht bleiben muß, die gegen Sauerstoff sechswertigen Elemente der Schwefelgruppe und Reihe VII enthält die Halogene, die in ihrer höchsten Oxydationsstufe gegen Sauerstoff siebenwertig sind. Betrachtet man die Wertigkeit gegen Wasserstoff, so kommen die Reihen I, II und III, die nur Metalle enthalten, nicht in Betracht, da die Metalle keine Wasserstoffverbindungen bilden. Kohlenstoff und Silicium (Reihe IV) sind gegen Wasserstoff, wie gegen Sauerstoff, vierwertig, Stickstoff, Phosphor usw. dreiwertig, die Elemente der Schwefelgruppe zweiwertig und die Halogene einwertig. Die Wertigkeit gegen Wasserstoff nimmt also von Reihe IV—VII regelmäßig ab, und die Summe der Wertigkeiten gegen Sauerstoff und Wasserstoff beträgt stets acht. Die Reihe I enthält die Alkalimetalle, das sind die Elemente mit dem am stärksten ausgebildeten elektropositiven Charakter und der stärksten Affinität zum Sauerstoff. Je weiter man auf der Tafel nach rechts geht, um so schwächer wird der elektropositive Charakter der Elemente, mit Reihe IV beginnen die säurebildenden Elemente, deren elektronegativer Charakter bis zur Reihe VII ansteigt. Es nimmt also der metallische Charakter von Reihe I bis VII ab, innerhalb einer jeden Vertikalreihe aber nimmt er mit steigendem Atomgewicht zu. Über die Stellung des Wasserstoffs gibt sein Atomgewicht keine Auskunft, er schließt sich aber in seinen chemischen Eigenschaften von allen Elementen am meisten den Alkalimetallen an und ist daher

Periodisches System der Elemente.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Helium 4	Wasserstoff 1,008							
Neon 20	Lithium 7	Beryllium 9,1	Bor 11	Kohlenstoff 12	Stickstoff 14	Sauerstoff 16	Fluor 19	
Argon 39,9	Natrium 23	Magnesium 24,3	Aluminium 27,1	Silicium 28,3	Phosphor 31	Schwefel 32	Chlor 35,46	
	Kalium 39,1	Calcium 40	Scandium 44,1	Titan 48,1	Vanadin 51,9	Chrom 52	Mangan 54,9	Eisen 55,9 Kobalt 58,9 Nickel 58,6
	Kupfer 63,5	Zink 65,3	Gallium 69,9	Germanium 72,5	Arsen 75	Selen 79,2	Brom 79,9	
Krypton 83	Rubidium 85,4	Strontium 87,6	Yttrium 89	Zirkonium 90,6	Niobium 93,5	Molybdän 96		Ruthenium 101,7 Rhodium 102,9 Palladium 106,7
	Silber 107,9	Kadmium 112,4	Indium 114,8	Zinn 119	Antimon 120,4	Tellur 127,5	Jod 126,9	
Xenon 130,7	Calcium 132,8	Barium 137,4	Lanthan 139	Cerium 140,2				
			Ytterbium 172		Tantal 181	Wolfram 184		Osmium 190,9 Iridium 193,1 Platin 195
	Gold 197,2	Quecksilber 200	Thallium 204	Blei 207,1	Wismut 208			
		Radium 226,4		Thorium 232,4		Uran 238,5		

an die Spitze der Reihe I gestellt worden. Bei Reihe VII wird die fortlaufende Änderung der Eigenschaften plötzlich unterbrochen, vom Fluor erfolgt ein Sprung zu einem Element, mit dem die Periode von neuem beginnt. Die erste Vertikalreihe, die mit 0 bezeichnet ist, enthält die Edelgase, die chemisch durchaus indifferent sind und von denen wir überhaupt keine Verbindungen kennen, so daß sie eine chemische Wertigkeit überhaupt nicht zu besitzen scheinen, man hat sie daher als nullwertig bezeichnet. Reihe VIII enthält die Familien der Eisenmetalle und der Platinmetalle, die sich den übrigen Elementen nicht vollkommen einreihen. Die drei Glieder der Eisengruppe stehen sich in ihren Atomgewichten sehr nahe, und dasselbe ist der Fall bei Ruthenium, Rhodium und Palladium und bei Osmium, Iridium und Platin. Die Achtwertigkeit gegen Sauerstoff ist nur bei einigen dieser Elemente, wie Osmium und Ruthenium, erkennbar, auch hört die periodische Wiederkehr der Eigenschaften in dieser Gruppe auf, hier zeigen nicht die in der Vertikalreihe untereinander stehenden Elemente die größte Ähnlichkeit der Eigenschaften, sondern vielmehr die einander im Atomgewicht am nächsten stehenden, also die in der horizontalen Reihe nebeneinander stehenden.

Die Tafel zeigt auch noch andere Abweichungen von der Regel der strengen Periodizität. In zwei Fällen steht ein Element mit größerem Atomgewicht vor einem solchen mit kleinerem, das Argon steht vor Kalium und das Tellur vor Jod. Diese Abweichungen müssen eintreten, wenn die vier Elemente in die Vertikalreihen fallen sollen, in die sie nach ihren chemischen Eigenschaften gehören. Es ist aber bemerkenswert, daß es sich in beiden Fällen um Elemente handelt, deren Atomgewichte sich sehr nahe stehen. Immerhin geht aus diesen Abweichungen hervor, daß es sich bei dem periodischen System nicht um ein für alle Fälle streng gültiges Gesetz handelt.

Es zeigt sich ferner an den Reihen I—VII, daß nicht sämtliche Elemente derselben Vertikalreihe eine vollkommene Analogie ihrer Eigenschaften aufweisen. So finden sich in der Gruppe I neben den Alkalimetallen auch die Elemente Kupfer, Silber und Gold, die wohl unter sich eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen, aber mit den Alkalimetallen nur darin übereinstimmen, daß sie einwertig auftreten, wenn gleich Kupfer und Gold auch in höheren Wertigkeitsstufen vorkommen. Ebenso verhält es sich in den andern Gruppen, wir erhalten daher für jede der Reihen I—VII zwei Untergruppen, die in der Tabelle dadurch kenntlich gemacht sind, daß die zu derselben Untergruppe gehörigen Elemente senkrecht untereinander geschrieben sind. Zuweilen findet sich auch eine Zusammenstellung ganz verschiedener Elemente in derselben Vertikalreihe. So würde sich das Blei viel zwangloser der Gruppe des Bariums anschließen als der des Kohlenstoffs. Reihe VII enthält neben den Halogenen ein Metall, das Mangan. Daß aber eine gewisse Beziehung zwischen ihm und den Halogenen doch vorhanden ist, ergibt sich nicht nur daraus, daß es, wie diese, gegen Sauerstoff siebenwertig und säurebildend auftreten kann, sondern daß auch die Salze der Übermangansäure, HMnO_4 , mit denen der Überchlorsäure, HClO_4 , isomorph sind. Es zeigt sich ferner fast allgemein, daß nicht das erste Glied einer Vertikalreihe der typische Vertreter der ganzen Gruppe ist, sondern die charakteristischen Gruppeneigenschaften sind bei dem 2. oder 3. Gliede am meisten ausgeprägt. So

ist nicht das Fluor, das in mancher Hinsicht von den andern Halogenen abweicht, sondern das Chlor der typische Vertreter der Halogene. Von einer Anzahl von Elementen, die man als die Metalle der seltenen Erden bezeichnet, sind in der Tafel nur die wichtigsten Vertreter angegeben. Diese Elemente stehen sich, wie die Eisengruppe, sowohl in ihren Eigenschaften, als in ihren Atomgewichten sehr nahe und ihre Zugehörigkeit zu den einzelnen Gruppen des periodischen Systems tritt nicht mehr deutlich hervor, sie sind vielmehr über mehrere Reihen des Systems zerstreut.

Die Tafel weist zahlreiche Lücken auf, die vermutlich durch Elemente ausgefüllt werden, die noch nicht bekannt sind. Diese Folgerung, daß es mit Hilfe des periodischen Systems möglich sein muß, die Existenz noch nicht entdeckter Elemente vorauszusagen und aus ihrer Stellung im System ihre Eigenschaften zu erkennen, wurde bald nach der Aufstellung des Systems von MENDELEJEFF gezogen. Aus den Lücken, die sich damals an den Stellen fanden, wo heute Gallium, Germanium und Skandium stehen, schloß er auf die Existenz dieser drei Elemente, die auch später entdeckt wurden, und konnte auch einige ihrer Eigenschaften, wie das ungefähre Atomgewicht und die Zusammensetzung ihrer Salze, vorhersagen.

Auch zur Ermittlung des richtigen Atomgewichts kann das periodische System dienen, wenn die Wertigkeit eines Elements zweifelhaft ist. So hielt man das Beryllium, das in vieler Hinsicht dem Aluminium gleicht, früher für dreiwertig. Dann wäre sein Oxyd nach der Formel Be_2O_3 zusammengesetzt, und da sich 9,4 Gewichtsteile Beryllium mit 16 Gewichtsteilen Sauerstoff verbinden, so wäre sein Atomgewicht 14,1. Dann müßte es seinen Platz im periodischen System zwischen Stickstoff und Sauerstoff erhalten, wohin es aber nach allen seinen Eigenschaften nicht gehört. Betrachtet man es als zweiwertig, so besitzt sein Oxyd die Zusammensetzung BeO , und sein Atomgewicht berechnet sich zu 9,1. Dann steht es zwischen Lithium und Bor und fällt in die Reihe des Magnesiums, mit dem es in mancher Beziehung Ähnlichkeit besitzt.

Das periodische System gibt bis auf die erwähnten Unregelmäßigkeiten eine Übersicht über die natürlichen Familien der Elemente.

Atomvolumen. Die Steigerung des spezifischen Gewichts, das die zu einer natürlichen Gruppe gehörigen Elemente mit steigendem Atomgewicht aufweisen, bedingt nicht nur eine Regelmäßigkeit innerhalb jeder Vertikalreihe des periodischen Systems, sondern führt wiederum zu einer Periodizität, wenn man die einzelnen Vertikalreihen miteinander vergleicht. Am deutlichsten tritt das hervor, wenn man die relativen Volume der Atome vergleicht. Dieses Atomvolumen erhält man durch Division des Atomgewichts durch das spezifische Gewicht des Elements, es stellt also das in Kubikzentimetern gemessene Volumen dar, das ein Gramm-Atom einnimmt. Die spezifischen Gewichte und die Atomvolumen der Horizontalreihe des Natriums lauten:

	Natrium	Magnesium	Aluminium	Silicium	Phosphor	Schwefel	Chlor
Spez. Gewicht:	0,97	1,74	2,6	2,39	2,34	2	1,33
Atomvolumen:	24	13	10,1	11,2	13,5	15,7	26.

Während das spezifische Gewicht vom Natrium bis zum Aluminium steigt und dann wieder fällt (beim Chlor ist es auf den flüssigen Zustand bezogen), verhält sich das Atomvolumen umgekehrt. Allgemein zeigt

sich, daß die Alkalimetalle die größten Atomvolumen besitzen und daß die Atomvolumen der zu einer natürlichen Gruppe gehörenden Elemente nicht sehr voneinander abweichen.

Spektralanalyse.

Fällt das Licht eines zur Weißglut erhitzten festen oder flüssigen Körpers durch ein Glasprisma, so wird es in ein farbiges Band oder Spektrum zerlegt, das vom Rot über Orange — Gelb — Grün — Hellblau — Dunkelblau bis zum Violett sämtliche Farben enthält. Die Erscheinung beruht darauf, daß die verschiedenen Farben Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge entsprechen und die Strahlen mit kleiner Wellenlänge, das sind die des violetten Endes des Spektrums, beim Übergange in ein dichteres Medium eine stärkere Brechung erleiden als die mit großer Wellenlänge, das sind die roten Strahlen. Anders verhält sich das Licht, das von einem glühenden Gase ausgeht. Es wird durch das Prisma ebenfalls zerlegt, aber nicht in ein fortlaufendes Band, sondern in einzelne helle Linien, die in ihrer Lage bestimmten Farben des Spektrums entsprechen. Diese farbigen Linien sind für jedes Element andere, und sie können daher zur Erkennung und Unterscheidung der Elemente dienen. Namentlich die meisten Metalle zeigen sehr charakteristische Linienspektren, wenn sie selbst oder eine ihrer Verbindungen in eine farblose Flamme gebracht werden. Auf der am Schlusse des Buches befindlichen Spektraltafel sind die Spektren der Dämpfe einer Anzahl Metalle wiedergegeben, die die Lage und Anzahl ihrer Linien zeigen. Der erste, mit schwarzen Linien versehene Streifen der Tafel gibt das Spektrum des Sonnenlichts wieder und ein Vergleich mit den Linienspektren der Metalle zeigt, daß sich die dunklen Streifen im Sonnenspektrum an denselben Stellen befinden, an denen die Metallspektren helle Linien aufweisen. Die dunklen Linien im Sonnenspektrum, die 1817 von FRAUNHOFER entdeckt wurden, werden nach ihm FRAUNHOFER'sche Linien genannt. Sie sind ungleichmäßig über das ganze Spektrum verteilt und zeigen, daß die Strahlen, die der betreffenden Wellenlänge entsprechen, im Sonnenlichte fehlen. Sie erscheinen in jedem Sonnenspektrum an derselben Stelle und wurden schon von FRAUNHOFER benutzt, um bestimmte Stellen des Spektrums zu kennzeichnen, indem er acht der deutlichsten Linien mit dem Buchstaben A—H bezeichnete (vgl. die Tafel). Es hat sich nun herausgestellt, daß jeder Körper gerade die Lichtstrahlen absorbiert, die er in leuchtendem Zustande selbst aussendet, daß also z. B. der in glühendem Zustande gelbes Licht aussendende Natriumdampf, wenn weißes Licht durch ihn hindurchfällt, nur die gelben Strahlen absorbiert, während ihn alle andern ungeschwächt durchdringen. Auf diese Weise entsteht ein Absorptionsspektrum. Das Spektrum des Natriumdampfes selbst zeigt eine intensiv gelbe Linie und zwar findet sie sich genau an derselben Stelle, wie die dunkle mit D bezeichnete Linie des Sonnenspektrums. Ebenso fallen dessen andere dunkle Linien mit den hellen Linien der Spektren irdischer Elemente zusammen. KIRCHHOFF und BUNSEN, die 1860 diese Entdeckung machten, schlossen daraus, daß die FRAUNHOFER'schen Linien dadurch zustande kommen, daß die Sonne als ein glühender

Körper weißes Licht aussendet, das ein ununterbrochenes Spektrum geben würde, daß sie aber von Dämpfen der auch auf der Erde vorhandenen Elemente umgeben ist, welche die ihrem eignen Lichte entsprechenden Farben absorbieren. Diese Linien geben also Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Sonne und ebenso kann man dieselbe Methode auf das Licht anderer Himmelskörper anwenden. Nicht für alle irdischen Stoffe sind die betreffenden Linien im Sonnenspektrum aufgefunden worden und ebenso lassen sich nicht alle Linien des Sonnenspektrums auf bekannte Elemente zurückführen.

Die Spektralanalyse, die an Empfindlichkeit beim Nachweis einzelner Elemente alle chemischen Methoden bei weitem übertrifft, hat seit ihrer Entdeckung der Chemie unschätzbare Dienste geleistet. Die Metalle Caesium, Rubidium, Thallium und Indium wurden auf spektralanalytischem Wege entdeckt und auch die Auffindung und Unterscheidung der Edelgase war nur mit ihrer Hilfe möglich. Das Vorhandensein des Heliums auf der Sonne wurde durch seine Linien im Sonnenspektrum viel früher festgestellt als es auf der Erde aufgefunden wurde. BUNSEN stellte fest, daß noch der dreimillionste Teil eines Milligramms Natrium durch Aufleuchten der gelben Spektrallinie erkennbar ist.

Zur Ausführung der Spektralanalyse dient das Spektroskop, bei dem das Licht durch den Spalt eines Rohrs auf ein Glasprisma fällt und durch dieses in ein Fernrohr gebrochen wird. Der Apparat ist so eingerichtet, daß gleichzeitig mit dem Spektrum eine Skala im Gesichtsfelde erscheint, aus der die genaue Lage jeder Linie zu ersehen ist. (Vgl. die Spektraltafel. Die Einzelheiten der Einrichtung des Spektroskops sind aus den Lehrbüchern der Physik zu ersehen.) Um das Spektrum von bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Elementen zu beobachten, werden sie in verdünntem Zustande in Glasröhren eingeschlossen, durch die man den elektrischen Funken schlagen läßt, wodurch sie momentan auf die Glüh-temperatur erhitzt werden.

Um die Färbung, welche die Metalle der Flamme erteilen, in der Analyse zu verwerten, bringt man eine Spur des betreffenden Salzes mit Hilfe eines Platindrahts in den äußeren Mantel der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners oder man bedient sich des sehr zweckmäßigen Verfahrens, das durch Abb. 49 erläutert wird. In ein Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase bringt man einige Stückchen verkupfertes Zink (S. 205), füllt es zum dritten Teil mit verdünnter Salzsäure und bis fast zum Rande mit der Salzlösung, die man prüfen will, und befestigt es dicht neben der Flamme des Bunsenbrenners. Der durch die Einwirkung des Zinks auf die Salzsäure entwickelte Wasserstoff reißt genug Salzteilchen als sehr feinen Nebel mit in die Höhe, um der Flamme dauernd eine starke Färbung zu erteilen (BECKMANN). Will man die Flamme spektroskopisch untersuchen, so eignen sich für den

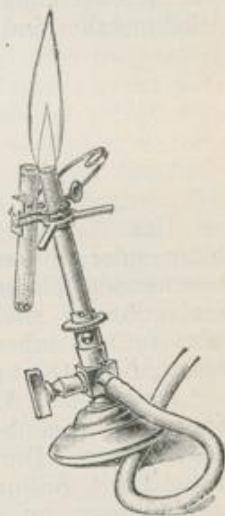


Abb. 49. Erkennung der Metalle durch Flammenfärbung.

Laboratoriumsgebrauch besser als die großen Apparate die geradsichtigen Spektroskope, bei denen durch eine geeignete Zusammenstellung von Flint- und Kronglasprismen der ganze Apparat in einer kurzen Röhre vereinigt ist.

Die Alkalimetalle.

Die Gruppe der Alkalimetalle umfaßt die Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium. Sie sind sämtlich einwertig und zeigen eine sehr große Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, ihre Hydroxyde sind starke Basen. Ihre Neigung, in den Ionenzustand überzugehen, ist so groß, daß sie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Hydroxyden zersetzen. In der Natur finden sie sich daher nicht in metallischem Zustande. Sie besitzen im Vergleich mit den meisten andern Metallen einen niedrigen Schmelzpunkt und ein geringes spezifisches Gewicht. Mit wenigen Ausnahmen sind die Salze der Alkalimetalle in Wasser leicht löslich. Die charakteristischen Eigenschaften der Gruppe sind bei dem Element mit dem höchsten Atomgewicht, dem Caesium, am stärksten ausgeprägt, am schwächsten beim Lithium, das das niedrigste Atomgewicht besitzt und schon einige Eigenschaften aufweist, welche an die der nächsten Gruppe, der Metalle der alkalischen Erden, erinnern. Am verbreitetsten von allen Alkalimetallen sind das Natrium und Kalium, die zuerst besprochen werden sollen. Die Ammoniumsalze besitzen in ihren Eigenschaften eine große Ähnlichkeit mit den Salzen der Alkalimetalle, besonders mit denen des Kaliums, ihre Beschreibung soll sich daher an diese anschließen. Die Salze der Alkalimetalle sind sämtlich farblos, sofern die Säuren ungefärbt sind.

Natrium, Na.

Atomgewicht 23,0.

Das Natrium bildet einen Bestandteil sehr vieler häufig vorkommender Mineralien, es gehört daher zu den am häufigsten vorkommenden Elementen. Seine wichtigsten natürlich vorkommenden Verbindungen sind der Natronfeldspat oder Albit, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Steinsalz, NaCl , Glaubersalz, Na_2SO_4 , Natronsalpeter, NaNO_3 , Soda, Na_2CO_3 , Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, und Kryolith, Na_3AlF_6 .

Durch die Verwitterung natriumhaltiger Silikate gelangt das Natrium in löslichen Verbindungen in die Ackererde und dadurch in die Pflanzen. Die Landpflanzen entziehen dem Boden allerdings in erster Linie Kaliumsalze, und es steht noch nicht fest, ob Natriumverbindungen zu ihrer Ernährung erforderlich sind. Während die Kalisalze vom Humusboden festgehalten werden, werden die Natriumsalze aus dem Boden ausgewaschen und dem Meere zugeführt, dessen großer Salzgehalt zur Folge hat, daß die Strand- und Meerpflanzen reich an Natriumverbindungen sind. Auch der tierische Organismus bedarf der Natriumsalze in der Nahrung, die tierischen Flüssigkeiten