

Verbindungen des Chlors, Broms, Jods, Fluors mit andern Elementen.

Es könnte hier zugleich auch von den Verbindungen des Cyans (Kohlenstickstoffs) mit andern Elementen die Rede seyn, insofern diese die grösste Analogie mit den Chlor - u. s. f. Verbindungen haben; in anderer Hinsicht ist es jedoch viel passender, die Cyanverbindungen erst nach den Verbindungen des Kohlenstoffs, bei denen des Stickstoffs, zu betrachten.

Das Chlor zeigt stärkere Verwandtschaften, als Brom und Jod, und verbindet sich mit allen übrigen Elementen *direct*, nur allein nicht mit dem Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, mit welchen es auf Umwegen verbunden werden muss. Brom und Jod sind in ihren Verbindungen dem Chlor analog, doch verbinden sie sich, namentlich das Jod, unmittelbar nicht mit so vielen Elementen wie das Chlor. Jod zeigt z. B. keine merkbare Einwirkung auf Gold; auch sind die Verbindungen des Jods nicht so häufig von einer Wärme- und Licht-Entwicklung begleitet, wie die des Chlors und Broms.

Die Analogie dieser Körper besteht hauptsächlich darin, dass sich alle mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der Luft *direct* nicht verbinden, wesswegen sie den nicht brennbaren Elementen beigezählt werden; dass sich aber alle, mit Ausnahme des Fluors, auf *indirectem* Weg mit dem Sauerstoff zu Säuren verbinden lassen; dass ferner alle, ohne Ausnahme, auch mit Wasserstoff Säuren bilden. Diese Elemente sind überdiess besonders geneigt, mit Metallen sich zu verbinden, und diese Verbindungen müssen wir ausführlicher betrachten, da sie mit andern sehr wichtigen chemischen Verhältnissen in einem engen Zusammenhang stehen.

Die meisten Metalle bilden, wie wir gesehen haben, mit Sauerstoff Salzbasen. Da nun das Chlor und die ana-

logen Elemente mit Wasserstoff Säuren bilden, so werden die Verbindungen des Chlors u. s. f. mit Metallen, sobald Wasser, das damit in Berührung kommt, sich zersetzt und durch seinen Wasserstoff das Chlor u. s. f. in Säure, durch seinen Sauerstoff das Metall in Salzbasis verwandelt, eine salzartige Natur erhalten.

Man wird daher diese wasserstoffsäuren Salze nicht nur auf die Weise darstellen können, dass man die Basis mit der Säure sättigt, sondern auch dadurch, dass man das Metall mit Chlor u. s. f. verbindet und die Verbindung mit Wasser behandelt. Gelingt es dann, die Säure aus dieser Verbindung durch die stärkere Affinität einer andern Säure auszutreiben, so erhält man zugleich ein Mittel, eine solche Wasserstoffsäure darzustellen, ohne dass man nöthig hätte, das Radical unmittelbar mit dem Wasserstoff zu verbinden; was in den meisten Fällen beschwerlich seyn würde. — So stellt man, um Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) zu erhalten, diese Säure nie auf die Weise dar, dass man Chlor unmittelbar mit Wasserstoff verbindet, sondern dadurch, dass man ein in der Natur vorkommendes Chlormetall, Chlornatrium (Kochsalz), mit Wasser behandelt, wodurch chlorwasserstoffsäures Natron entsteht, aus welchem Salz man durch Schwefelsäure, welche sich mit dem Natron verbindet und die Chlorwasserstoffsäure austreibt, letztere Säure in isolirtem Zustand erhält. Die beiden Operationen vereinigen sich in Eine, insofern man das Chlornatrium durch wasserhaltige Schwefelsäure zersetzt.

Diese Verwandtschaft des Chlors u. s. f. zu den Metallen, oder der Chlorwasserstoffsäure zu den Metalloxyden, gibt auch ein Mittel an die Hand, das Chlor u. s. f. mit Sauerstoff zu verbinden, was direct nicht möglich ist. Mehrere Metalloxyde werden, wenn man auf sie bei höherer Temperatur Chlor u. s. f. einwirken lässt, zersetzt, es bildet sich, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, ein Chlormetall; der freiwerdende Sauerstoff kann sich aber in diesem Fall nicht mit Chlor u. s. f. verbinden, weil die Verbin-

dungen des Chlors mit Sauerstoff schon durch eine wenig erhöhte Temperatur zersetzt werden. Lässt man dagegen Chlor u. s. f. auf im Wasser aufgelöste, besonders auf stärkere Metalloxyde (Salzbasen), wie z. B. Kali, bei der gewöhnlichen Temperatur einwirken, so bildet sich ein Chlormetall (oder salzsaures Metalloxyd) und ein chlorsaures Metalloxyd; dasselbe geschieht bei Brom und Jod. — Man kann hier annehmen, dass ein Theil Chlor mit dem Metall eines Theils des Metalloxyds zu Chlormetall sich verbinde, welches durch das vorhandene Wasser sogleich in salzsaures Metalloxyd sich verwandelt, während der Sauerstoff des zersetzterwenden Metalloxyds in seinem status nascens mit einem andern Theil Chlor zu einer Säure sich verbindet, die mit unzersetztem Metalloxyd ein chlorsaures Salz bildet; oder man kann annehmen, dass das gebildete Chlormetall als solches sich im Wasser löst, ohne sich durch eine Wasserzersetzung in salzsaures Metalloxyd zu verwandeln; oder endlich, dass ein Theil Chlor sich mit dem Wasserstoff eines Theils Wasser zu Salzsäure sich verbinde, dass der Sauerstoff dieses Wassers mit einem andern Theil Chlor, Chlorsäure bilde, und dass die so gebildeten Säuren, die Salzsäure und die Chlorsäure mit der Salzbasis sich zu Salzen verbinden.

Obgleich das Chlor mit Sauerstoff auch solche Verbindungen bildet, die *nicht saurer* Natur sind, so ist es doch einleuchtend, dass in *diesem* Fall nur eine *Säure* sich bilden kann, gerade weil die Affinität der Salzbasis zu einer Sauerstoffverbindung des Chlors, die also saurer Natur seyn muss (denn zu den Suboxyden des Chlors hat die Salzbasis keine Affinität), die Zersetzung mitbedingt. — Die übrigen Verbindungen des Chlors, das Chloroxydul, Chloroxyd, die Ueberchlorsäure gehen dann aus der Zersetzung der so gebildeten Chlorsäure unter bestimmten Umständen hervor: das Chloroxydul aus der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch Salzsäure, von welcher ein Theil seinen Wasserstoff an einen Theil Sauerstoff der Chlorsäure abtrifft, welche dadurch zu Chloroxydulgas reducirt wird, das sich nebst dem Chlor der zersetzten Salzsäure entwickelt, während das Kali sich mit einem Theil unzersetzter

Salzsäure verbindet; das Chloroxydgas und die Ueberchlorsäure aus der Zersetzung der Chlorsäure des chlorsauren Kalis durch Schwefelsäure, einer Zersetzung, die derjenigen analog ist, welche die metallischen Suboxyde in Berührung mit Säuren erleiden, indem nemlich hier eine niederere Oxydationsstufe als die Chlorsäure, das Chloroxydgas entsteht, welches entweicht, und eine höhere, die Ueberchlorsäure, welche in Verbindung mit Kali tritt.

Auf dieser Neigung des Chlors u. s. f., sich mit Metallen zu verbinden, beruht nicht nur, wie so eben gezeigt wurde, die Möglichkeit, das Chlor u. s. f. selbst mit Sauerstoff zu verbinden, sondern auch die Möglichkeit, Metalle, namentlich solche, welche sehr wenig Affinität zu dem Sauerstoff haben, mit Sauerstoff zu verbinden. Alle Metalle welche mit Chlor u. s. f. sich verbinden, lassen sich dadurch mittelbar auch mit Sauerstoff verbinden, denn durch Wasserzersetzung wird das Chlormetall in der Regel in ein im Wasser auflösliches chlorwasserstoffsäures Metalloxyd verwandelt, in ein Salz, aus welchem durch eine stärkere Basis, die sich mit der Wasserstoffsäure verbindet, das Metalloxyd in isolirtem Zustand erhalten werden kann. So lässt sich, wenigstens die gewöhnliche Verbindung des Goldes mit Sauerstoff direct nicht darstellen; wird aber das Gold mit Chlor verbunden (was durch blosses Erhitzen des Goldes in Chlorgas geschieht), die erhaltene Verbindung hierauf in Wasser gelöst und mit Bittererde digerirt, so scheidet sich Goldoxyd aus. Auf ähnliche Weise wird Platinoxid aus Chlorplatin erhalten. Ja selbst aus einigen im Wasser unauflöslichen Chlormetallen, wie dem Calomel (Chlorquecksilber), lässt sich durch Zusatz einer stärkeren Salzbasis (Kali), deren Metall sich mit dem Chlor verbindet, und deren Sauerstoff an das Quecksilber tritt, das Metalloxyd isolirt darstellen.

Um möglichen Missverständnissen zu begegnen, muss ich schon hier bemerken, dass in Beziehung auf das Verhalten der Wasserstoffsäuren zu den Salzbasen zwei verschiedene Ansichten aufgestellt werden können und wirklich aufgestellt werden.

1) Die Wasserstoffsäure verbindet sich, bei Gegenwart von Wasser, unmittelbar mit der Salzbasis und bildet ein wasserstoffsaures Salz.

2) Die Wasserstoffsäure verbindet sich nicht mit der Salzbasis, sondern ihr Wasserstoff bildet mit dem Sauerstoff der Basis Wasser, und ihr Radical mit dem Metall eine Verbindung, die als solche im Wasser gelöst bleibt, wenn sie überhaupt im Wasser löslich ist.

Der Kürze wegen will ich nur von dem Chlor sprechen; Alles gilt dann zugleich für die dem Chlor analogen Körper, namentlich Brom, Jod, Fluor, Cyan und selbst für Schwefel, Selen und Tellur.

Nach der erstern Ansicht muss man alle im Wasser lösliche Chlormetalle, sofern sie im Wasser gelöst sind, als salzsaure Metalloxyde (Salze) betrachten, denn zwischen einer Flüssigkeit, die Chlornatrium gelöst enthält und einer solchen, die dadurch entstanden ist, dass eine wässrige Lösung von Natron mit Salzsäure gesättigt wurde, ist keine Verschiedenheit wahrzunehmen. Man muss daher annehmen, dass wenn Chlornatrium im Wasser sich löst, es nicht als Chlornatrium, sondern nachdem es zuvor durch Wasserzersetzung in chlorwasserstoffsaures Natron verwandelt worden ist, als solches in der Auflösung sich befinde. Wird dann eine Salzauflösung dieser Art abgedampft, so werden Krystalle erhalten, die beim Erhitzen Wasser entwickeln oder nicht. Entwickeln sie kein Wasser, wie z. B. die Krystalle von Chlornatrium (Kochsalz), so stellen sie ein wahres Chlormetall dar, und man muss also annehmen, dass bei der Krystallisation des Salzes eine gegenseitige Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure und des Metalloxyds statt finde, wobei Wasser und Chlormetall gebildet wird; entwickeln sie Wasser, so kann angenommen werden, dass ein Theil dieses Wassers nicht *als Wasser* in den Krystallen enthalten, sondern dass sein Wasserstoff mit Chlor zu Salz-

säure, sein Sauerstoff mit dem Metall zu Metalloxyd verbunden und dass nur der übrige Theil des Wassers als Krystallwasser des Salzes zu betrachten sey; diese Annahme ist dem Geist der ersteren Ansicht gemäss. — So gibt der krystallisirte chlorwasserstoffsäure Baryt beim Glühen 14.7 proc. Wasser; aber nur 7.3 proc. sind Krystallwasser, das übrige Wasser ist nicht als gebildetes Wasser, sondern als Wasserstoff mit Chlor zu Salzsäure und als Sauerstoff mit Baryum zu Baryt verbunden in dem Salz enthalten. — In manchen Fällen ist entschieden eine Verbindung der Wasserstoffsäure mit dem Metalloxyd nicht möglich, sondern der Wasserstoff der Säure verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds in dem Augenblick zu Wasser, in welchem Säure und Oxyd mit einander in Berührung kommen und das Radical der Säure verbindet sich mit dem Metall; — so entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Silberoxyd, Chlorsilber und Wasser.

Nach der zweiten Ansicht gibt es keine chlorwasserstoffsäure Metalloxyde; alle Chlormetalle, die sich im Wasser lösen, lösen sich als Chlormetalle im Wasser auf, ohne dass sie durch Wasserzersetzung zuvor in chlorwasserstoffsäure Salze verwandelt werden. Erst dann, wenn auf eine solche Lösung eine stärkere Sauerstoffsäure einwirkt, wird das Wasser zersetzt, sein Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor zu Salzsäure, und sein Sauerstoff mit dem Metall zu Oxyd, das mit der Sauerstoffsäure zu Salz sich verbindet. Wird dagegen eine stärkere Wasserstoffsäure zugesetzt, so ist anzunehmen, dass diese ihren Wasserstoff an das mit dem Metall verbundene Radical abtrete, während ihr eigenes Radical sich mit dem Metall verbindet. Da nun, wie schon bemerkt wurde, zwischen einer Flüssigkeit, welche ein Chlormetall gelöst enthält, und einer solchen, die dadurch entstanden ist, dass die Salzbasis des Chlormetalls, z. B. ein im Wasser gelöstes Alkali, mit wässriger Chlorwasserstoffsäure gesättigt wird, keine Verschiedenheit wahrgenommen werden kann,

so muss in dieser Ansicht auch angenommen werden, dass in dem Augenblick, wo eine Basis mit einer Wasserstoffsäure gesättigt wird, der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff der Basis Wasser, und das Radical der Säure mit dem Metall der Basis eine Verbindung bilde, die als solche im Wasser gelöst bleibt; dass also z. B., wenn wässrige Salzsäure mit in Wasser gelöstem Kali gesättigt wird, Wasser und Chlorkalium gebildet werde, das als solches im Wasser gelöst ist.

Jede dieser beiden Ansichten hat ihre Licht- und Schatten-Seite; die erstere erscheint einfacher bei den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit den schwächeren Salzbasen z. B. den Erden, Verbindungen, welche durch höhere Temperatur in entweichende Wasserstoffsäure und zurückbleibendes Metalloxyd (Erde) zersetzt werden. — Wenn man z. B. eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurer Bittererde abdampft, so entweicht schon beim blossen Abdampfen etwas Chlorwasserstoffsäure und es fällt Bittererde nieder. Wollte man in diesem Fall annehmen, dass nicht chlorwasserstoffsaurer Bittererde, sondern Chlormagnesium in der Flüssigkeit aufgelöst sey, so müsste zugleich angenommen werden, dass während des blossen Abdampfens Wasser zersetzt werde, um Chlorwasserstoffsäure und Bittererde zu bilden, das doch beim Zusatz von wässriger Chlorwasserstoffsäure zu Bittererde hätte gebildet werden müssen, um Chlormagnesium entstehen zu lassen. Eine solche Wasserzersetzung müsste ferner beim stärkeren Erhitzen der Verbindung angenommen werden, weil diese sich zuletzt in entweichende Chlorwasserstoffsäure und in Bittererde zersetzt, welcher nur sehr wenig Chlormagnesium beigemischt ist. — Dass aber auf der andern Seite einige Verbindungen von Chlorwasserstoffsäure mit Salzbasen schon durch blosse Krystallisation Chlormetalle geben, wie z. B. die Verbindungen der Chlorwasserstoffsäure mit Kali und Natron, sowie, dass sich die Chlorwasserstoffsäure mit einigen Metalloxyden (Silberoxyd, Quecksilberoxydul) unmittelbar in Chlormetall und Wasser zersetzt, spricht mehr für die letztere Ansicht.

Die Richtigkeit der ersten oder der zweiten Ansicht ist

durch keinen Versuch bestimmt entschieden; es ist möglich, dass für gewisse Fälle die erste, für andere die zweite die richtige ist, d. h. dass einige Chlormetalle als Chlormetalle, andere als salzsaure Metalloxyde im Wasser sich lösen; für die Erklärung der Erscheinungen ist es gleichgültig, welcher Ansicht man huldigt, und ich werde in einzelnen Fällen diejenige zu Grund legen, welche zur Erklärung eines Processes die bequemste ist; es ist immer sehr leicht, die nach der einen Ansicht gegebene Erklärung in diejenige zu verwandeln, welche die andere Ansicht fordern würde.

Wir haben gesehen, dass die grosse Neigung des Chlors u. s. f., sich mit solchen Elementen zu verbinden, welche mit Sauerstoff Salzbasen bilden, ein Mittel darbietet, diese Körper, und das Chlor selbst, mit Sauerstoff verbunden zu erhalten. Das Chlor u. s. f. verbindet sich aber auch direct mit mehreren Körpern, die mit Sauerstoff keine Salzbasen, sondern Säuren bilden; solche Körper sind: Bor, Phosphor, Selen, Arsenik; alle diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt, aber dann entstehen zwei Säuren, und zwar wird das Chlor u. s. f., das weit mehr geneigt ist, mit Wasserstoff als mit Sauerstoff sich zu verbinden, mit dem Wasserstoff des Wassers eine Wasserstoffsäure, der mit dem Chlor verbundene Körper dagegen mit dem Sauerstoff des Wassers eine Sauerstoffsäure bilden. Da nun Säuren gegen Säuren keine merkbare Affinität äussern, so wird man diese Säuren, die sich gewöhnlich in Absicht auf Verflüchtbarkeit sehr verschieden verhalten, meistens leicht in isolirtem Zustand erhalten können. — So erhält man Jodwasserstoffsäure (neben phosphoriger Säure), indem man Jod, Phosphor und Wasser erwärmt; phosphorige Säure oder Phosphorsäure, indem man Chlorphosphor mit Wasser zusammenbringt, und die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch gelindes Erwärmen verflüchtigt; Chlorbor, Chlorarsenik geben mit Wasser Salzsäure, und Borsäure oder arsenige Säure.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, dass die Fähig-

keit des Chlors, Broms, Jods, mit der Mehrzahl der übrigen Elemente direct sich zu verbinden, zunächst, unter Vermittlung des Wassers, dazu benützt werden kann, diese Elemente mit Sauerstoff, das Chlor, Brom und Jod aber mit Wasserstoff zu verbinden. Bildet das Element, mit welchem das Chlor u. s. f. verbunden wird, mit Sauerstoff eine Salzbasis, so erhält man, durch Wasserzersetzung, ein wasserstoffsäures Salz, in welchem die Basis mit der Säure innig verbunden ist und aus welchem man die Wasserstoffsäure nur durch eine stärkere Säure, die sich mit der Basis verbindet, die Basis aber nur durch eine stärkere Basis, die sich mit der Wasserstoffsäure verbindet, isolirt erhalten kann. — In der Ansicht, welche die Existenz der wasserstoffsäuren Salze läugnet, erhält man eine Chlor - Brom - oder Jod-Verbindung, die nur unter Einwirkung einer stärkeren wässrigen Säure oder Basis, welche durch ihre Affinität zu Salzbasen oder Säuren die Zersetzung des Wassers determiniren, zersetzt wird. Wenn z. B. im Wasser gelöstes Chlornatrium durch Schwefelsäure zersetzt wird, so sagt man: die Neigung der Schwefelsäure, sich mit Natron zu verbinden, macht, dass das Natrium auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu Natron oxydirt wird, wobei dann der aus dem Wasser frei werdende Wasserstoff mit dem Chlor zu Salzsäure sich verbindet, welche der stärkern Schwefelsäure weichen muss und sich gasförmig entwickelt. — Bildet aber das mit Chlor u. s. f. verbundene Element mit Sauerstoff eine Säure, so erhält man, indem die Verbindung durch Wasser zersetzt wird, zwei Säuren, welche gewöhnlich beide zugleich durch blosses Erwärmen, welches die eine verflüchtigt, die andere nicht, isolirt erhalten werden können.

Sollen also die Verbindungen des Chlors, Broms, Jods, Fluors mit Wasserstoff dargestellt werden, so kann dieses auf folgende Weisen geschehen:

a) Man verbindet diese Elemente mit einem Metall, das mit Sauerstoff eine Salzbasis bildet und zersetzt die Verbindung durch eine stärkere *wasserhaltige* Säure. — Durch *wasserfreie*,

Sauerstoffsäuren lassen sich die Chlormetalle u. s. f. bei keiner Temperatur zersetzen, wenn diese Säuren selbst, wie die Kieselsäure, Borsäure, durch höhere Temperatur nicht zersetzt werden. Wird aber eine solche wasserfreie Sauerstoffsäure durch höhere Temperatur in Sauerstoffgas und in eine niederere Oxydationsstufe zersetzt, so kann sie allerdings die Chlormetalle u. s. f. zersetzen. — So wird Chlornatrium durch wasserfreie Schwefelsäure bei Einwirkung einer wenig erhöhten Temperatur in schwefelsaures Natron, schwefligsaures- und Chlor-Gas zersetzt, indem ein Theil Schwefelsäure in schwefligsaures Gas und Sauerstoff zerfällt, welcher letztere das Natrium zu Natron oxydirt, das mit einem andern Theil unzersetzter Schwefelsäure sich verbindet, während das Chlor des Chlornatriums neben schwefligsaurem Gas entweicht. — Treibt man aber durch ein glühendes Gemenge von Chlornatrium und wasserfreier Säure z. B. Kieselsäure, welches für sich unzersetzt bleibt, Wasserdämpfe, so tritt gleichfalls eine Zersetzung ein, es bildet sich kieselsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure, indem der Sauerstoff des Wassers mit dem Natrium zu Natron, und der Wasserstoff mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure sich verbindet. — Diese Methode, die Wasserstoffsäuren des Chlors u. s. f. durch Zersetzung der Verbindungen dieser Elemente mit Metallen mittelst einer stärkeren wasserhaltigen Säure darzustellen, wird jedoch blos zur Darstellung der Chlor- und Fluor-Wasserstoffsäure angewendet, wo man überdiess nicht nöthig hat, ein solches Chlor- oder Fluor-Metall aus seinen Bestandtheilen erst zusammenzusetzen, da das Chlornatrium (Kochsalz) in ungeheurer Menge in der Natur verbreitet ist, und das Fluor ohnediess isolirt nicht erhalten werden kann, seine Verbindung mit einem Alkalimetall, dem Calcium (Flussspath), dagegen das hauptsächlichste Vorkommen des Fluors in der Natur ist. Durch Zersetzung von Chlornatrium und Fluorcalcium mittelst wasserhaltiger Schwefelsäure erhält man Chlor- oder Fluor-Wasserstoffsäure, und im ersten Fall bildet sich schwefelsaures Natron, im zweiten schwefelsaurer Kalk. — Die Brom- und Jod-Wasserstoffsäure wird aus Brom- und Jod-Metallen durch Zersetzung mittelst wasserhaltiger Sauerstoffsäuren desswegen nicht leicht dargestellt, weil das Brom und Jod mit dem Wasserstoff

eine viel weniger innige Verbindung eingehen, als Chlor und Fluor; die Brom- und Jod-Wasserstoffsäure treten einen Theil oder die ganze Menge ihres Wasserstoffs so gerne an einen Theil Sauerstoff der oxydirten Körper, namentlich der Sauerstoffsäuren, ab. So würde man durch Zersetzung von Jodnatrium mittelst Schwefelsäure nicht Jodwasserstoffsäure, sondern Jod erhalten, indem die Jodwasserstoffsäure durch Schwefelsäure in Jod, Wasser und schweflige Säure zersetzt wird. Selbst die wässrige Phosphorsäure, deren Sauerstoff doch in so inniger Verbindung mit dem Phosphor sich befindet, dass sie durch Glühhitze nicht zersetzt wird, würde einen Theil der aus Jodnatrium ausgeschiedenen Jodwasserstoffsäure zersetzen, es würde sich phosphorige Säure, Wasser und Jod bilden, welches mit der unzersetzten Jodwasserstoffsäure, zu jodhaltender Jodwasserstoffsäure (hydriodiger Säure) sich verbinden würde. — Aehnliche Zersetzungen, jedoch in weit geringerem Grade, treten bei der Einwirkung von Säuren auf Brommetalle ein, daher diese Methode zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure eher anwendbar ist.

b) Man verbindet diese Körper mit solchen Elementen, welche mit Sauerstoff Säuren bilden. — Diese Methode wird blos zur Darstellung der Brom- und Jod-Wasserstoffsäure in Anwendung gebracht, ob sie gleich auch zur Darstellung der Chlorwasserstoffsäure gebraucht werden könnte, die aber durch die Methode n^o. a. viel bequemer erhalten wird. — Man erwärmt Brom und Jod mit Phosphor und wenig Wasser; es bildet sich Brom und Jod-Wasserstoffsäure, die in Gasform entweichen, während phosphorige Säure zurückbleibt.

c) Indem man diese Körper unmittelbar mit dem Wasserstoff des Wasserstoffgas verbindet. — Diese Methode wird zur Darstellung dieser Wasserstoffsäuren nie angewendet aus Gründen, die von selbst einleuchten. Am leichtesten wäre sie für das Chlor ausführbar, weil dieses, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Einwirkung des Tageslichts langsam, bei Einwirkung des Sonnenlichts aber augenblicklich, unter Feuerentwicklung und Verpuffung, mit dem Wasserstoffgas zu salzsauerm Gas sich verbindet. Jod, Brom und Wasserstoffgas dagegen verbinden sich erst bei höherer Temperatur, wenn man z. B.

Joddämpfe und Wasserstoffgas durch eine glühende Porzellanröhre leitet, oder in das mit Bromdampf beladene Wasserstoffgas eine glühende Eisenstange bringt, in welchem Fall sich, jedoch bloß am Umfang der Stange, Bromwasserstoffsäure bildet.

d) Indem man diese Körper mit einer schwächeren Wasserstoffsäure in Berührung bringt, welche ihren Wasserstoff an sie abtritt. — So verwandelt sich Chlor in Berührung mit Brom-Jod-Schwefel-Wasserstoffsäure, in Salzsäure unter Ausscheidung von Brom, Jod, Schwefel; Brom in Berührung mit Jod- oder Schwefel-Wasserstoffsäure in Bromwasserstoffsäure, unter Ausscheidung von Jod oder Schwefel; Jod in Berührung mit Schwefelwasserstoffsäure in Jodwasserstoffsäure, unter Ausscheidung von Schwefel. — Diese Methode wird bloß zur Darstellung der Jodwasserstoffsäure angewendet, indem man in Jod, das in Wasser vertheilt ist, Schwefelwasserstoffgas streichen läßt.

Ueberhaupt aber entstehen die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, indem man diese Körper auf verschiedene wasserstoffhaltige Verbindungen, wie Phosphorwasserstoffgas, Ammoniak, verschiedene organische Verbindungen, wie Alkohol, Aether, flüchtige Oele u. s. f. einwirken läßt, nur erhält man sie in diesen Fällen theils nicht in freiem Zustand, — wie z. B. bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak, wobei, durch Zersetzung eines Theils des Ammoniaks, Chlorwasserstoffsäure und Stickgas sich bildet, welches letztere gasförmig entweicht, während die gebildete Säure mit unzersetztem Ammoniak zu Salz sich verbindet; — theils nicht rein genug. — Die Wirkung des *Bleichens* selbst, welche dem Chlor in so ausgezeichnetem Grad zukommt, beruht auf nichts Anderem, als auf der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff, welche macht, dass das Chlor mit dem Wasserstoff der organischen färbenden Materie sich zu Salzsäure verbindet, wodurch diese Materie eine solche Veränderung in ihrer Zusammensetzung erleidet, dass sie aufhört, gefärbt zu erscheinen. — Höchst wahrscheinlich ist die zerstörende Wirkung, welche das Chlor auf Ansteckungsstoffe ausübt, derselben Ursache zuzuschreiben.

Chlor, Brom und Jod gehen auch selbst unter einander Verbindungen ein, die durch Wasser zersetzt werden, wobei nur Säuren entstehen können. Das Chlor bemächtigt sich des Wasserstoffs, das Brom und Jod des Sauerstoffs des Wassers, wenn letztere mit Chlor verbunden sind. Eine Verbindung von Brom und Jod löst sich, ohne dass durch Wasserzersetzung Säuren gebildet werden, im Wasser zu einer braunrothen Flüssigkeit auf; durch Einwirkung des Sonnenlichts wird aber die Flüssigkeit entfärbt und Bromwasserstoffsäure und Jodsäure gebildet.

Die Neigung des Chlors, sich mit Metallen zu verbinden, hat zu einer sehr unerwarteten Entdeckung geführt, zu der Darstellung der *Metalle der Erden im isolirten Zustand*. Das Chlor vermag zwar für sich den Sauerstoff aus den Erden nicht auszutreiben, wie es aus den Alkalien, zu deren Metallen es eine grössere Affinität als der Sauerstoff hat, den Sauerstoff in der Glühhitze wirklich austreibt (vgl. S. 79.): mengt man aber eine Erde mit Kohle, die ebenfalls für sich der Erde den Sauerstoff nicht zu entziehen vermag, so wirken diese beiden Elemente vereint, bei hoher Temperatur zersetzend auf die Erde ein: das Chlor verbindet sich mit dem Metall der Erde und die Kohle mit dem Sauerstoff derselben; das erhaltene Chlormetall aber tritt an ein anderes, auf gewöhnlichem Wege darstellbares Metall sein Chlor ab und dadurch lässt sich das Metall der Erde isolirt erhalten. — So erhält man z. B. aus einem glühenden Gemenge von Alaunerde und Kohle, durch welches man trockenes Chlorgas leitet, Chloraluminium, das durch Kalium in Chlorkalium und in Aluminium zersetzt werden kann. Kaltes Wasser löst das Chlorkalium mit Zurücklassung des Aluminiums auf.

Das Chlor, Brom, Jod und Fluor verbindet sich, gerade wie der Sauerstoff, mit mehreren metallischen und nicht-metallischen Körpern in mehr als einem Verhältniss, und zwar entsprechen gewöhnlich den verschiedenen, sowohl basischen als sauren Verbindungen des Sauerstoffs, Verbin-

dungen des Chlors, d. h. wenn eine solche Chlorverbindung durch Wasser zersetzt wird, so bemächtigt sich das Chlor des Wasserstoffs des Wassers und der Sauerstoff bildet mit dem brennbaren Element, Oxydul, Oxyd oder Säure, (und zwar eine Säure von geringerem oder grösserem Sauerstoffgehalt, wenn überhaupt das brennbare Element mit Sauerstoff solche verschiedene Säuren zu bilden vermag), je nach der Natur des mit dem Chlor u. s. f. verbundenen Elements, und nach der Quantität, in welcher dasselbe mit dem Chlor verbunden ist. Es kann auch der Fall eintreten, dass sich ein Theil des brennbaren Elements, ohne mit Sauerstoff verbunden zu werden, ausscheidet. — So gibt es einen Chlorphosphor, der durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure, einen andern, der in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt wird; es gibt ein Chloreisen, das mit Wasser Salzsäure und Eisenoxydul, ein anderes, das Salzsäure und Eisenoxyd gibt; es gibt ein Chlorchrom, das durch Wasser in Salzsäure und Chromoxydul, ein anderes, das in Salzsäure und Chromsäure sich zersetzt; ein Fluormangan, das mit Wasser Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure) und Manganoxydul, ein anderes, das Flusssäure und Mangansäure bildet u. s. f. Immer geht bei diesen Zersetzungen der Wasserstoff und Sauerstoff des Wassers ganz auf, d. h., es entwickelt sich weder Wasserstoffgas noch Sauerstoffgas; auch tritt die ganze Menge der mit einander verbundenen Elemente mit dem Sauerstoff und Wasserstoff in Verbindung. Nur bei dem der unterschwefligen Säure proportionalen Chlorschwefel scheidet sich ein Theil des Schwefels aus, weil die durch den Sauerstoff des Wassers gebildete unterschweflige Säure isolirt nicht bestehen kann, sondern sich in Schwefel und schweflige Säure zersetzt. Ausser diesem Chlorschwefel gibt es aber noch eine andere, ganz isolirt dastehende, Verbindung des Chlors mit Schwefel, die bei gleicher Menge von Chlor, mehr Schwefel enthält, und keiner bekannten Oxydationsstufe des Schwefels entspricht; diese zersetzt sich durch Wasser gleichfalls in Salzsäure, schweflige Säure und eine grössere Menge von Schwefel.

Die verschiedenen Verbindungen, welche das Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan mit einem und demselben Element bilden, werden bisweilen auf eine Weise von einander unterschieden, die

derjenigen analog ist, welcher man sich zur Unterscheidung der verschiedenen Sauerstoffverbindungen, insofern diese die Natur von Salzbasen oder von Superoxyden haben, bedient. Man setzt den Namen des Elements, mit welchem sich diese Körper verbinden, voran und verbindet denselben mit dem Namen eines der genannten Elemente, Chlor, Brom u. s. f., dem man zuvor die Sylbe *ür*, oder die Sylbe *id* angehängt hat. Die Sylbe *ür* entspricht derjenigen Sauerstoffsäure oder Basis, welche die geringere, die Sylbe *id* aber derjenigen, welche die grössere Sauerstoffmenge enthält. — So bezeichnet *Phosphorchlorür* diejenige Verbindung des Phosphors mit Chlor, welche der phosphorigen Säure entspricht, d. h. welche durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure zersetzt wird; *Phosphorchlorid* aber diejenige Verbindung, welche der Phosphorsäure entspricht. *Eisenchlorür* ist die dem Eisenoxydul, *Eisenchlorid* die dem Eisenoxyd entsprechende Verbindung. — Reicht man mit dieser Bezeichnungsweise nicht aus, gibt es z. B. drei solcher Verbindungen, welche den Sauerstoffverbindungen entsprechen, so bezeichnet man diejenige Verbindung, welche die grösste Menge von Chlor, Brom u. s. f. enthält, auf die Weise, dass man vor den Wortlaut, der sich in *id* endigt, noch das Wort *Super* setzt. — So ist z. B. Manganfluorür die dem Manganoxydul, Manganfluorid die dem Manganoxyd, *Mangansuperfluorid* aber die der Mangansäure entsprechende Verbindung des Fluors mit Mangan, d. h. diejenige, welche durch Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Mangansäure zersetzt wird. — Will man aber eine Verbindung eines der Elemente Chlor, Brom u. s. f. mit einem andern überhaupt, ohne Rücksicht auf die relative Menge, in welcher sich beide verbinden, bezeichnen, so pflegt man den Namen dieser Elemente, Chlor, Brom u. s. f. voranzustellen; — so sagt man z. B. Chlorquecksilber, wenn man eine Verbindung von Chlor mit Quecksilber überhaupt bezeichnen und es unentschieden lassen will, ob die Verbindung Quecksilber-Chlorür (Calomel) oder Quecksilber-Chlorid (Sublimat) sey. — Eine bestimmtere Art, diese verschiede-

nen Verbindungen von einander zu unterscheiden, werden wir später bei der Lehre von dem Mischungsgewicht kennen lernen.

Wir haben gesehen, dass zwar die Mehrzahl der Elemente schon durch das Brennen an der Luft mit Sauerstoff verbunden werden kann, dass jedoch dieses bei einigen, sowohl nicht-metallischen als metallischen, nicht möglich ist. Diese Lücke nun wird durch das Chlor und die verwandten Körper grösstentheils ausgefüllt, indem diese Elemente, die mit dem Sauerstoff der Luft direct nicht verbindbar sind, dadurch, dass sie auf andere Oxyde zersetzend einwirken, die durch Brennen ihrer brennbaren Elemente an der Luft entstehen können, nicht nur selbst mit Sauerstoff verbunden, sondern auch zur Darstellung anderer Sauerstoffverbindungen benützt werden können, welche durch unmittelbare Verbindung ihrer Radicale mit dem Sauerstoff der Luft oder des Sauerstoffgases nicht hervorgebracht werden. — So lassen sich namentlich, wie schon gezeigt wurde, die edlen Metalle, Gold, Platin mit Sauerstoff, durch Vermittlung des Chlors, verbinden; nur das Silber macht hiervon eine Ausnahme, insofern das Chlorsilber durch andere oxydirte Salzbasen, die ihren Sauerstoff an das Silber abzugeben hätten, bei der gewöhnlichen Temperatur nicht zersetzt wird, und andererseits eine Verbindung des Silbers mit Sauerstoff bei höherer Temperatur nicht möglich ist. Wäre es aber möglich, ein Fluorsilber aus Fluor und Silber darzustellen, so würde aus diesem, da es im Wasser, sey es nun als Fluorsilber oder als fluorwasserstoffsäures Silberoxyd, löslich ist und durch Salzbasen zersetzt wird, Silberoxyd erhalten werden können. Auch gewisse Oxydationsstufen verschiedener Elemente, die durch das Brennen dieser letzteren an der Luft nicht erhalten werden, wenn sich gleich jene Elemente dabei mit Sauerstoff verbinden, lassen sich durch Vermittlung des Chlors u. s. f. darstellen. So erhält man Arseniksäure, wenn man Chlor in mit Wasser gemengte arsenige Säure streichen lässt, wobei Salzsäure und Arseniksäure gebildet wird; Quecksilberoxydul, wenn man Chlorquecksilber mit dem geringsten Chlorgehalt mit wässrigem Kali übergiesst, wobei sich Quecksilberoxydul und Chlorkalium bildet; Chromsäure, Mangansäure u. s. f. aus Chlorchrom, Fluormangan. — Dass hiebei immer der Sauerstoff des

Was-

Wassers oder eines Metalloxyds es ist, welcher die Oxydation bewirkt, und dass die oxydirende Wirkung des Chlors nur eine mittelbare ist, indem es nemlich durch seine Verwandtschaft zum Wasserstoff oder zu den Metallen, die Zersetzung des Wassers oder der Metalloxyde veranlasst, versteht sich von selbst.

Von allen Elementen können also blos der Stickstoff, das Fluor und das Silber durch die bisher beschriebenen Methoden nicht mit Sauerstoff verbunden werden. — Auf welche Weise der Stickstoff mit dem Sauerstoff verbunden werden könne, wird später gezeigt werden; das Silber lässt sich leicht durch Säuren, namentlich durch Salpetersäure und Schwefelsäure oxydiren (vergl. S. 73.), und aus dem so gebildeten salpetersauren oder schwefelsauren Silbersalz lässt sich das Silberoxyd durch ein Alkali, welches mit der Säure eine auflöslliche Verbindung bildet, z. B. Kali, Natron, Kalk u. s. f. isolirt erhalten. — Eine Verbindung des Fluors mit Sauerstoff ist noch nicht dargestellt worden und wird auch nicht früher dargestellt werden können, als bis es gelungen seyn wird, das Fluor isolirt darzustellen.

Die Verbindungen des Chlors u. s. f. mit Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich nicht direct, sondern nur auf Umwegen erhalten; ich werde später auf dieselben zurückkommen. Von Verbindungen des Fluors weiss man bis jetzt sehr wenig; man kennt nur seine Verbindungen mit Wasserstoff, Bor, Silicium und den Metallen. Die Ursache davon ist die, dass es noch nicht gelungen ist, das Fluor selbst isolirt darzustellen, wovon der Grund gewiss allein darinn zu suchen ist, dass es kein taugliches Gefäss gibt, welches das Fluor aufzunehmen vermöchte, ohne dass dieses mit der Substanz, aus welcher das Gefäss besteht, oder einem Theil derselben sich verbände. Gläserne oder porzellanene Gefässe, die Kieselsäure in ihrer Mischung enthalten, können nicht gebraucht werden, denn das Fluor würde sich augenblick-

lich mit dem Silicium der Kieselsäure verbinden und den Sauerstoff derselben frei machen; zersetzen ja sogar Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure einander augenblicklich in Wasser und Fluorsilicium, eine Eigenschaft, worauf das Aetzen in Glas mittelst Flusssäure beruht; metallene Gefässe würden eben so wenig gebraucht werden können, weil sich das Fluor mit dem Metall verbinden würde. — Nicht besser würde es übrigens um unsere Kenntniss von den Eigenschaften des Chlors stehen, wenn wir uns zur Darstellung desselben metallener Gefässe bedienen müssten, weil das Chlor mit allen Metallen sich verbindet. Glücklicherweise stehen uns hierzu gläserne und porzellanene Gefässe zu Gebot, welche keine Einwirkung auf das Chlor zeigen und daher die Untersuchung der Eigenschaften desselben gestatten.

Darstellung des Chlors, Broms, Jods, und der Verbindungen dieser Elemente mit den bereits betrachteten Elementen, nemlich dem Sauerstoff und Wasserstoff.

1. *Darstellung des Chlors, Broms, Jods.*

a) *Chlor.* Das Chlor findet sich im Kochsalz, welches eine Verbindung des Chlors mit einem Alkalimetall, dem Natrium ist und in der Natur in ungeheurer Menge, theils fest (Steinsalz), zum Theil in Würfeln krystallisirt, theils in Wasser gelöst vorkommt. Es gibt kein einziges Element, welches mit dem Natrium des Kochsalzes sich zu verbinden und das Chlor auszutreiben im Stande wäre; das Chlor hat zu den Alkalimetallen eine grössere Affinität als selbst der Sauerstoff, indem es aus dem Natriumoxyd in der Glühhitze den Sauerstoff als Sauerstoffgas austreibt, und sich mit dem Natrium verbindet. Man bringt daher das Chlor des Chlornatriums zuerst in Verbindung mit Wasserstoff und scheidet

dann aus dieser das Chlor aus. Wie mittelst einer stärkeren wässrigen Sauerstoffsäure, namentlich Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium erhalten werden könne, ist bereits angedeutet worden und wird nachher specieller erörtert werden. Aus der Chlorwasserstoffsäure aber stellt man das Chlor auf die Weise dar, dass man Sauerstoff *in seinem status nascens* auf diese Säure einwirken lässt, wobei der Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser sich verbindet und das Chlor in Freiheit gesetzt wird, welches sich, zumal bei gelindem Erwärmen, gasförmig entwickelt. Sauerstoffgas wirkt, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung von elektrischen Schlägen, nicht zersetzend auf chlorwasserstoffsäures Gas ein. — Man erhält daher Chlor, wenn man auf wässrige Chlorwasserstoffsäure ein Superoxyd, z. B. Mangansuperoxyd, einwirken lässt. Wir können uns vorstellen, das Mangansuperoxyd bestehe aus Manganoxydul und aus überschüssigem Sauerstoff: kommt nun das Superoxyd mit der Chlorwasserstoffsäure in Berührung, so verbindet sich das Manganoxydul mit einem Theil der Säure zu chlorwasserstoffsäurem (salzsaurem) Manganoxydul, während der überschüssige Sauerstoff in seinem status nascens mit dem Wasserstoff eines andern Theils der Salzsäure zu Wasser sich verbindet und das Chlor dieses Theils in Freiheit setzt; man erhält daher salzsaures Manganoxydul (Chlormangan), Wasser und freies Chlor. Ueber Quecksilber kann das Chlorgas nicht aufgefangen werden, weil es mit diesem Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung eingeht; man fängt es daher über warmem Wasser auf, weil dieses, weniger als kaltes, dasselbe verschluckt. — Will man das Chlorgas vollkommen trocken haben, so leitet man das Gas zuerst durch eine Röhre, die eine Substanz enthält, welche den Wasserdampf begierig aufnimmt, wie z. B. Chlorcalcium, und führt dann das Gas auf den Boden einer trockenen Flasche. Die atmosphärische

Luft wird durch das schwere Chlorgas aus der Flasche ausgetrieben, und man lässt letzteres so lange in die Flasche treten, bis die Luft ganz ausgetrieben ist, was man an der Farbe des Gases im Hals der Flasche erkennt; dann zieht man die Röhre heraus und verschliesst die Flasche sogleich mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel. — Im Kleinen stellt man das Chlor am bequemsten aus Mangansuperoxyd dar, welches man mit wässriger Salzsäure übergiesst und erwärmt. Man kann aber die beiden Prozesse, durch deren ersten aus dem Kochsalz Salzsäure, und durch deren zweiten aus der Salzsäure Chlor dargestellt wird, mit einander verbinden, indem man in einer geräumigen Retorte ein Gemeng von 60 Kochsalz und 44 gutem Braunstein mit einem Gemisch von 98 Vitriolöl und 50 Wasser übergiesst und allmähig erwärmt, bis die Masse trocken ist. Bei diesen quantitativen Verhältnissen ist die Menge der Schwefelsäure genau hinreichend, mit dem durch Wasserzersetzung gebildeten Natron des Kochsalzes neutrales schwefelsaures Natron, und mit dem Manganoxydul des Superoxyds neutrales schwefelsaures Manganoxydul zu bilden, während der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds genau hinreicht, den Wasserstoff der ganzen aus dem Kochsalz darstellbaren Salzsäuremenge in Wasser zu verwandeln, wodurch mithin die ganze in dem Kochsalz enthaltene Menge von Chlor als Chlorgas in Freiheit gesetzt wird. Nimmt man eine grössere Menge Schwefelsäure, namentlich so viel, dass saures schwefelsaures Natron entstehen kann, so wird die Entwicklung des Chlorgases jedenfalls bedeutend beschleunigt, und eine mässige Erwärmung reicht dann schon zur gänzlichen Austreibung des Chlors hin. Stellt man dagegen das Chlor aus Salzsäure und Braunstein dar, so wird nur die Hälfte des in der Salzsäure enthaltenen Chlors als Chlorgas frei; die andere Hälfte tritt als Salzsäure mit dem Manganoxydul (oder als Chlor mit dem Manganmetall) in Verbindung.

1 Maass Wasser verschluckt bei der gewöhnlichen Temperatur ungefähr 2 Maasse Chlorgas. Das wässrige Chlor (Chlorwasser) ist eine gelbliche Flüssigkeit vom Geruch des Chlors und von herbem, nicht saurem Geschmack. Es muss im Dunklen aufbewahrt werden, weil es sich am Licht in

Salzsäure und Sauerstoffgas zersetzt. Es gefriert ungefähr bei 0° , wobei sich Chlorhydrat und Eis bildet, das frei von Chlor ist. Mit wenig Wasser verbindet sich das Chlor schon etwas über 0° zu einer festen, gelben, krystallinischen Masse, welche Chlorhydrat ist. Wird Chlorhydrat in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre bis auf 38° erwärmt, so schmilzt es und trennt sich in zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten, von denen die schwerere tropfbar-flüssiges Chlor, die leichtere durch etwas Chlor gefärbtes Wasser ist. Erwärmt man das Hydrat an der Luft, so entweicht Chlor und es bleibt chlorhaltiges Wasser zurück.

b) *Brom*. Das dem Chlor so durchaus analoge Brom kommt auch, wie es scheint, fast nur als Begleiter des Chlors in der Natur vor, jedoch in weit geringerer Menge als das Chlor. Es findet sich in geringer Menge in dem Meerwasser, in grösserer in dem Wasser des todten Meers, in den meisten Salzsoolen, einigen salzigen Mineralwassern, in allen Seegewächsen des mittelländischen Meeres (ohne Zweifel auch in andern Seegewächsen), und zwar als bromwasserstoffsäures Salz (oder als Brommetall). Das Brom ist schwächer als Chlor, d. h. es wird aus seiner Verbindung mit Metallen in der Hitze durch Chlor ausgetrieben, ebenso wird aus den im Wasser gelösten Brommetallen durch Chlor, welches man in die Auflösung leitet, das Brom in Freiheit gesetzt (indem sich salzsaures Metalloxyd oder Chlormetall bildet).

Die bromhaltenden Flüssigkeiten werden zuerst von den krystallisirbaren Salzen möglichst befreit, und aus der rückständigen Flüssigkeit (Mutterlauge) das Brom ausgeschieden.

1) Man leitet Chlorgas so lange in diese Mutterlauge, als die röthlichgelbe Färbung derselben noch zunimmt, — bei einem Ueberschuss von Chlor würde Chlorbrom gebildet werden — schüttelt hierauf die Flüssigkeit mit Aether, — einer durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol sich bilden-

den, aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit — welcher das Brom der Flüssigkeit entzieht, dadurch hyacinthroth sich färbt, und eine über der salzig-wässrigen Flüssigkeit schwimmende Schicht bildet, die man abgiesst. Diese Auflösung des Broms in Aether wird nun mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Wasser geschüttelt, welche das Brom dem Aether entzieht und damit bromsaures Kali und Bromkalium (bromwasserstoffsäures Kali) bildet; der farblos gewordene Aether wird von der wässrigen Lösung dieser Salze abgegossen und kann zu neuer Ausscheidung von Brom verwendet werden. Jene wässrige Lösung von bromsaurem Kali und Bromkalium wird abgedampft, der Rückstand gegläht, — wodurch auch das bromsaure Kali unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Bromkalium verwandelt wird — und mit Braunstein und Vitriolöl, das man mit seinem halben Gewicht Wasser verdünnt hat, in einer Retorte mit Vorlage erwärmt, wobei das Brom in gelbrothen Dämpfen nebst etwas Wasser überdestillirt. Man giesst das Wasser von dem auf dem Boden befindlichen Brom ab, befreit letzteres, durch Destillation über Chlorcalcium, gänzlich von Wasser.

2) Einfacher erhält man das Brom aus einer solchen Mutterlauge, indem man diese zuerst blos mit Vitriolöl erhitzt, welches Salzsäure austreibt, die gebildeten schwefelsauren Salze durch Krystallisation trennt, und die übrige Flüssigkeit mit Vitriolöl und Braunstein destillirt u. s. f.

Das Brom bildet mit Wasser eine gelbrothe, sehr herb und nicht sauer schmeckende Lösung, die an der Luft und noch schneller beim Erwärmen das Brom verliert; im Sonnenlicht wird sie durch Bildung von Bromwasserstoffsäure sauer. 1 Th. Brom löst sich bei 15° in 33.3 Th. Wasser. Auch bildet das Brom mit Wasser ein gelbrothes, krystallirtes Hydrat, welches man erhält, wenn ein Gemenge von viel Brom mit wenig Wasser dem Gefrierpunkt des Was-

sers ausgesetzt wird. Dieses Hydrat zersetzt sich erst über $+15^{\circ}$ in Brom und darüber stehendes wässriges Brom, welche zwei Schichten bei 0° wieder zu Hydrat sich vereinigen.

c) *Jod*. Das Jod kommt, wie das Brom, fast nur als Begleiter des Chlors in der Natur vor, und zwar in Vergleichung mit dem Chlor gleichfalls in sehr geringer Menge; namentlich findet es sich im Meerwasser, und in besonders reichlicher Menge (als Jodkalium oder Jodnatrium) in den im Meer wachsenden Pflanzen, wie Fucusarten, Ulven, Conferven u. s. f., welche das im Meerwasser in sehr geringer Menge vorkommende Jodsalz in sich ansammeln. *Varec* und *Kelp* werden die Aschen solcher Pflanzen (besonders des *Fucus vesiculosus* und *serratus*) genannt; der im Wasser lösliche, nicht krystallisirbare Theil dieser Aschen enthält das jodwasserstoffsäure Salz. Auch verschiedene Seethiere, namentlich der Badeschwamm, *Doris*-*Venus*-*Gorgonia*-Arten enthalten Jod. Es kommt ferner bisweilen im Steinsalz, in verschiedenen Salzsoolen, häufig zugleich mit Brom, so wie in einigen Mineralwassern vor, und *Vauquelin* hat in einem Erz von nicht näher bekanntem Fundort Jodsilber als Bestandtheil entdeckt.

Das Jod wird aus dem *Varec* *) oder *Kelp* dargestellt. Man zieht den löslichen Theil der Asche mit Wasser aus, dampft zur Krystallisation ab, trocknet die nicht krystallisirende Mutterlauge ein, erhitzt den Rückstand mit Braunstein und Vitriolöl zuerst gelinde, um den grössten Theil der Salzsäure (als Chlor) zu entfernen, hierauf stärker in einer Retorte mit vorgelegtem Ballon: es erscheinen purpurfarbene Dämpfe, die sich im Ballon zu festem Jod verdichten, welches durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet und durch nochmalige Sublimation gereinigt wird.

*) Der Name *Varec* kommt von dem englischen *wrack*, Meergras.

Brom und Jod, besonders letzteres, könnten aus ihren Verbindungen mit Metallen (oder aus ihren wasserstoffsäuren Salzen) durch blosses Vitriolöl, ohne Zusatz eines Superoxyds, welches bei der Darstellung des Chlors aus Chlormetallen oder salzsauren Salzen unentbehrlich ist, erhalten werden. Die Schwefelsäure vertritt nemlich bei der Darstellung des Broms und Jods die Stelle des Superoxyds, indem sie sich in schwefligsaures Gas und in Sauerstoff zersetzt, welcher mit dem Wasserstoff der Brom- und Jod-Wasserstoffsäure zu Wasser sich verbindet, wodurch das Brom und Jod isolirt erhalten werden. Da aber durch die Beimengung des schwefligsauren Gases zu dem Brom- oder Jod-Dampf die Verdichtung dieses letzteren erschwert wird, so zieht man es vor, bei der Darstellung dieser Körper ein Superoxyd (Braunstein) zuzusetzen.

2. Verbindungen des Chlors, Broms, Jods mit Sauerstoff.

a) *Chlor*. Unter welchen Umständen das Chlor mit Sauerstoff verbunden werden könne, ist schon gezeigt worden. Man leitet Chlorgas in eine Auflösung von kohlen-säurem Kali in Wasser: die Kohlensäure entweicht zuletzt ganz und es bildet sich chlorsaures und salzsaures Kali; ersteres Salz ist in kaltem Wasser viel weniger löslich als letzteres und lässt sich daher von diesem durch wiederholte Krystallisation trennen. Das chlorsaure Kali ist frei von salzsaurem, wenn seine wässrige Lösung mit aufgelösten Silbersalzen keinen weissen Niederschlag von Chlorsilber mehr gibt. Dass durch Zersetzung des chlorsauren Kalis mittelst Schwefelsäure und Salzsäure, die Ueberchlorsäure, das Chloroxyd und Chloroxydul gebildet werden, wurde schon erwähnt.

Die *Chlorsäure* lässt sich aus dem chlorsauren Kali nur mittelst saurer flusssäurer Kieselerde isoliren, welche mit dem Kali eine unauflösliche Verbindung bildet. Diese Verbindung entsteht dadurch, dass die freie Fluorwasserstoffsäure sich mit dem Kali des chlorsauren Kalis in Fluorkalium und Wasser zersetzt, wobei dann zugleich auch die

neutrale fluorwasserstoffsäure Kieselerde in Fluorsilicium und Wasser zersetzt wird, so dass der Niederschlag Fluorsilicium-Fluorkalium ist. Man zersetzt daher eine heisse wässrige Lösung des chlorsauren Kalis durch wässrige saure flusssäure Kieselerde, filtrirt von dem sich niederschlagenden Fluorsiliciumkalium ab, und sättigt nun die Flüssigkeit, um alle überschüssige saure flusssäure Kieselerde niederzuschlagen, mit Baryt, wobei löslicher chlorsaurer Baryt gebildet und Fluorsiliciumbaryum niedergeschlagen wird, welches auf dieselbe Weise sich erzeugt, wie das Fluorsiliciumkalium. Aus der wässrigen Lösung des chlorsauren Baryts wird der Baryt durch die genau erforderliche Menge von Schwefelsäure, welche mit diesem Alkali eine ganz unauflösliche Verbindung bildet, niedergeschlagen und so die Chlorsäure in wässriger Lösung erhalten. Die Flüssigkeit darf weder durch Schwefelsäure, noch durch Baryt getrübt werden, weil sie im ersten Fall Baryt, im zweiten Schwefelsäure enthalten würde. — Man kennt die Chlorsäure im wasserfreien Zustand nicht. Die wässrige Chlorsäure lässt sich entweder durch sehr gelindes Erwärmen, oder noch besser dadurch concentriren, dass man sie unter eine Glasglocke neben ein, concentrirte Schwefelsäure enthaltendes Gefäss stellt, welches das von der Chlorsäure wegdampfende Wasser aufnimmt. Sie kann so concentrirt erhalten werden, dass sie eine syrupartige Flüssigkeit darstellt, welche in Berührung mit Papier u. s. f. sich sogleich zersetzt, durch das freiwerdende Chlor bleicht und durch das sich entwickelnde Sauerstoffgas Entzündung bewirkt. Im verdünnten Zustand röthet sie zuerst Lacmus und bleicht erst später, indem sie concentrirt und dann zersetzt wird. Zink löst sich in ihr unter Wasserstoffgasentwicklung auf, ohne dass sie selbst zersetzt wird. Durch einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure wird sie ganz in Wasser und Chlor zersetzt, ebenso wird sie durch leicht oxydirbare Sub-

stanzen, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere brennbare Stoffe zerlegt. Wird wässrige Chlorsäure der Destillation unterworfen, so geht zuerst Wasser über, bei stärkerer Concentration der Säure entwickelt sich Chlorgas und Sauerstoffgas, und die Chlorsäure verwandelt sich in *Ueberchlorsäure*, welche nun bei verstärkter Hitze unzersetzt überdestillirt werden kann. Die Chlorsäure bildet mit Salzbasen blos neutrale Salze; die chlorsauren Salze werden sämmtlich durch Hitze zersetzt: entweder entwickelt sich der Sauerstoff sowohl der Chlorsäure als der Basis gasförmig und es bildet sich ein Chlormetall (chlorsaures Kali), oder es wird weniger Sauerstoffgas (nebst Chlorgas) entwickelt und Metalloxyd bleibt zurück. Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Phosphor, Schwefel, leicht oxydirbaren Metallen, Zucker u. s. f. verpuffen sie, zum Theil äusserst heftig, durch Erhitzung oder durch Stoss, indem der Sauerstoff der Chlorsäure mit dem brennbaren Körper eine innigere Verbindung eingeht, — Mittelst des chlorsauren Kalis werden die bekannten chemischen Zündhölzer dargestellt. Die Hölzchen werden in ein feuchtes Gemeng von 30 chlorsaurem Kali, 10 Schwefel, 8 Zucker, 5 arabischem Gummi und wenig Zinnober, um die Masse roth zu färben, eingetaucht und getrocknet. Das chlorsaure Kali und der Schwefel dürfen, wegen Gefahr von heftiger Explosion, nicht trocken zusammengemischt werden. Die Hölzchen entzünden sich, wenn man sie in Vitriolöl taucht und schnell herauszieht. Das chlorsaure Kali wird durch die Schwefelsäure zersetzt; es bildet sich Chloroxydgas, welches durch die bei dieser Zersetzung sich entwickelnde Hitze in Chlor und Sauerstoffgas zersetzt wird; die brennbaren Substanzen, namentlich der Schwefel, entzünden sich nun leicht in dieser Atmosphäre von erhitztem Sauerstoffgas. — Die chlorsauren Salze sind sämmtlich im Wasser löslich, *sie besitzen die Eigenschaft zu bleichen, nicht im Geringsten.*

Die *Ueberchlorsäure* bildet sich bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch concentrirte Schwefelsäure, wobei

Chloroxydgas entwickelt wird. Ein Theil Chlorsäure zersetzt sich hiebei in Chloroxydgas und in Sauerstoff, welcher sich mit einem andern Theil Chlorsäure zu Ueberchlorsäure verbindet. Dasjenige chlorsaure Kali, dessen Chlorsäure in Chloroxyd und Sauerstoff zersetzt wurde, ist nun in saures schwefelsaures Kali verwandelt, von welchem das überchlorsaure Kali, welches in kaltem Wasser sehr schwerlöslich ist, leicht durch Krystallisation befreit werden kann. — Da das bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali sich entwickelnde Chloroxydgas so leicht gewaltsam explodirt, so setzt man zu zwei Theilen Vitriolöl, welches sich in einer flachen Schaaale befindet, 1 Th. zuvor geschmolzenes und gepulvertes chlorsaures Kali nach und nach hinzu, und erwärmt den entstandenen gelben Brei nach 24 Stunden gelinde im Wasserbad, bis er entfärbt ist und nicht mehr riecht, worauf man mit kaltem Wasser verdünnt, welches das saure schwefelsaure Kali mit Zurücklassung des überchlorsauren auflöst. — Auch durch partielle Zersetzung des chlorsauren Kalis durch höhere Temperatur wird überchlorsaures Kali, neben Chlorkalium, gebildet. Man entwickelt aus chlorsaurem Kali so lange Sauerstoffgas, bis die erhitzte Masse zähe und dickflüssig zu werden anfängt und man stärker erhitzen muss, wenn die Entwicklung des Sauerstoffgases fortfahren soll. Die Masse besteht dann aus einem Gemeng von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, welche Salze sich ohne Schwierigkeit durch Krystallisation trennen lassen. — Man sieht leicht ein, wie hier überchlorsaures Kali gebildet wird; ein Theil chlorsaures Kali wird in Sauerstoffgas und Chlorkalium zersetzt; ein Theil dieses Sauerstoffs verbindet sich im status nascens mit der Chlorsäure eines andern Theils chlorsauren Kalis zu überchlorsaurem Kali, welches der zersetzenden Einwirkung der Hitze länger als das chlorsaure Kali widersteht; bei stärkerer und länger anhaltender Hitze würde auch dieses überchlorsaure Kali in Sauerstoffgas und Chlorkalium zersetzt werden. — Aus dem überchlorsauren Kali lässt sich nun die Ueberchlorsäure mittelst saurer flusssäurer Kieselerde, Baryt und Schwefelsäure auf

dieselbe Weise darstellen, wie die Chlorsäure aus chlorsaurem Kali; man erhält sie auch, wie schon bemerkt wurde, bei der Zersetzung, welche die wässrige Chlorsäure durch Destillation erleidet. — Die wässrige Ueberchlorsäure lässt sich bis zu einem specif. Gewicht von 1.65 eindampfen; diese Flüssigkeit siedet bei 200° und die Säure destillirt unzersetzt über. Sie ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die Laccmus röthet, ohne es zu bleichen, Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst und *weder durch Salzsäure noch durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff* zersetzt wird. Aus allen diesen Verhältnissen geht hervor, dass in dieser Säure Chlor und Sauerstoff viel inniger mit einander verbunden sind als in der Chlorsäure, welche letztere blos desswegen bleicht, weil sie sich bei einer gewissen Concentration in Chlor und Sauerstoff zersetzt. — Mit den Salzbasen bildet die Ueberchlorsäure, gerade wie die Chlorsäure, *blos neutrale Salze*, welche die Pflanzenfarben nicht verändern und grösstentheils, mit Ausnahme des überchlorsauren Kalis und Ammoniaks, im Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Hitze werden sie auf dieselbe Weise zersetzt wie die chlorsauren, nur erfordern sie, um zersetzt zu werden, eine höhere Temperatur.

Chloroxydgas (chlorige Säure) entwickelt sich bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch Schwefelsäure als ein lebhaft gelbes Gas von eigenthümlichem Geruch, welches über Quecksilber aufgefangen werden kann. Es zersetzt sich noch unter 100°, bisweilen schon durch blosses Schütteln mit Quecksilber, unter Lichtentwicklung und lebhafter Verpuffung in Chlorgas und Sauerstoffgas, und zwar geben 2 Maasse Chloroxydgas 1 Maass Chlorgas und 2 Maasse Sauerstoffgas. Es muss daher mit Vorsicht dargestellt werden. Man zersetzt kleinere und zuvor zu einem ganzen Stück geschmolzene Mengen von chlorsaurem Kali in einer kleinen Retorte durch 3 bis 4 mal so viel Schwefelsäure, und

erwärmt nur den Theil der Retorte, welcher die Schwefelsäure enthält, sehr gelinde, mittelst eines Schälchens, welches Wasser von $+60^{\circ}$ enthält; das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. — Das Chloroxydgas lässt sich zu einer gelben Flüssigkeit zusammendrücken. Wasser verschluckt mehr als sein siebenfaches Volumen; die hochgelbe Flüssigkeit bleicht und zerstört Pflanzenfarben wie das Gas selbst, z. B. blaues Lacmus, ohne es zuvor zu röthen. In Berührung mit wässrigen Alkalien gibt das Chloroxydgas chloresäures und salzsaures Salz. — Einige Chemiker nehmen an, dass wenn Chlor mit *verdünnten* wässrigen Lösungen von Kali und Natron oder mit Kalkhydrat in Berührung komme, eine Verbindung von Chloroxyd mit Alkali (chlorigsäures Salz) nebst Chlormetall gebildet werde, und dass im ersteren Fall das chlorigsäure Salz erst beim Abdampfen in chlorsäures Salz und Chlormetall zersetzt werde; desswegen nennen sie auch das Chloroxyd *chlorige Säure*. — Andere nehmen dagegen an, dass das Chlor direct mit Kalkhydrat sich verbinde, und dass, wenn Chlor mit kohlen-saurem Kali (oder Natron) in Berührung trete, die in vielem Wasser gelöst sind, gleich anfangs Chlorkali gebildet werde, indem die mit dem Kali verbundene Kohlensäure auf einen andern Theil kohlen-saures Kali sich werfe und diesen in saures kohlen-saures Kali verwandle; dass zuletzt, wenn man immer mehr Chlorgas in die Flüssigkeit leitet, auch dieses saure kohlen-saure Kali in entweichende Kohlensäure und in Chlorkali zersetzt werde. Da aber das Chlorkali nur bei Gegenwart von kohlen-saurem Kali bestehen könne, so werde nun, nachdem alles kohlen-saure Kali zersetzt ist, auch das gebildete Chlorkali in chlorsäures Kali und Chlorkalium zersetzt. Daher werde auch reines wässriges Kali durch Chlor sogleich in chlorsäures Kali und Chlorkalium, ohne dass Chlorkali gebildet wird, zersetzt, während, wenn auch eine noch so geringe Menge von Chlor in wässriges kohlen-saures Kali geleitet wird, die Flüssigkeit sogleich die Eigenschaft zu bleichen erhält; daher besitze ferner eine Flüssigkeit, welche so viel als möglich Chlor aufgenommen hat, ohne dass jedoch die ganze Menge des kohlen-sauren Kalis zersetzt wird, die entfärbende Eigenschaft im höchsten Grade. Eine solche Flüssigkeit

entwickelt beim Kochen, indem das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Salzsäure, oder mit dem Kalium zu Chlorkalium sich verbindet, Sauerstoffgas. — Welche von beiden Ansichten die richtige sey, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit zu entscheiden; für die erste Ansicht spricht die Analogie des Schwefels, der sich ebenfalls nur in gesäuertem Zustand mit Salzbasen verbindet; für die zweite Ansicht spricht der Umstand, dass sich die chloorige Säure (Chloroxyd) direct mit Basen nicht verbinden lässt, sondern durch dieselben auf die Weise zersetzt wird, dass ein chlorsaures Salz und ein Chlormetall entsteht, was jedoch auch bei der untersalpetrigen Säure der Fall ist; dass ferner das Chlor entschieden mit Wasser sich verbindet und desswegen die Analogie wenigstens nicht *dagegen* spricht, dass es sich auch mit andern oxydirten Körpern verbinden könne. — Nach der ersten Ansicht würden die chloorigsauren Salze dieselbe Eigenschaft zu bleichen besitzen, wie das Chlor und die chloorige Säure; nach der zweiten würde diese bleichende Eigenschaft den Verbindungen des Chlors mit Salzbasen zukommen. — Zum Bleichen bedient man sich entweder des feuchten Chlorgases, oder einer Auflösung von Chlor in Wasser, oder einer wässrigen Lösung von kohlenstoffsaurem Kali, in die man eine gewisse Menge von Chlor streichen lässt, oder, und zwar am gewöhnlichsten, des sogenannten *Bleichpulvers*, welches dadurch erhalten wird, dass man Kalkhydrat, (dem man auch noch mehr Wasser zusetzen kann), mit Chlor in Verbindung treten lässt. Gebrannter, wasserfreier Kalk, so wie kohlenstoffsaure Kalk lassen sich nicht mit Chlor verbinden.

Chloroxydulgas (Euchlorine), das sich bei der Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali bildet, und unter den Sauerstoffverbindungen des Chlors die geringste Menge Sauerstoff enthält, wird erhalten, indem man 1 Theil chlorsaures Kali mit 4 Th. verdünnter Salzsäure sehr gelinde und nur von unten erwärmt, das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auffängt, und durch Schütteln mit Quecksilber, das sich mit dem beigemengten Chlorgas verbindet, dieses letztere entfernt. Das Chloroxydulgas ist lebhafter gelb gefärbt als Chlorgas, daher der Name: *Euchlorine*. Es

riecht eigenthümlich, jedoch zugleich erstickend nach Chlor. Diese Verbindung zersetzt sich äusserst leicht unter heftiger Explosion. Man hat vermuthet, dass sie ein blosses Gemeng von Chloroxydgas und Chlor seyn könnte; wenn es sich jedoch bestätigen sollte, dass sie bei ihrer Zersetzung constant 2 Maasse Chlorgas auf 1 Maass Sauerstoffgas liefert, so würde sie als *chemische* Verbindung um so mehr anzusprechen seyn, als ja das beigemengte Chlorgas durch Schütteln mit Quecksilber entfernt worden seyn müsste.

b) *Brom und Jod.* Bei der Einwirkung dieser Elemente auf stärkere wässrige Salzbasen bildet sich, wie bei der ähnlichen Einwirkung des Chlors, ein bromsaures oder jodsaures Salz und ein Brom- oder Jod-Metall (bromwasserstoffsäures oder jodwasserstoffsäures Salz). Das sauerstoffsaure Salz ist im Wasser weit weniger löslich als das wasserstoffsaure, überdiess löst sich letzteres (namentlich das Jodmetall) in Alkohol, in welchem ersteres unlöslich ist; beide lassen sich daher leicht auf die eine oder die andere Weise von einander trennen. Mit Bestimmtheit kennt man bis jetzt nur eine einzige Verbindung des Broms und Jods mit Sauerstoff. — Die *Bromsäure* erhält man aus einer wässrigen Lösung des bromsauren Baryts, welchen man durch die genau erforderliche Menge von Schwefelsäure zersetzt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte wässrige Bromsäure lässt sich bis zur Syrupsdicke eindampfen; bei längerer Erwärmung aber wird sie theils zersetzt, theils destillirt sie über. Ihre Salze sind den jodsauren ähnlich. Die *Jodsäure* wurde früher aus Jod dargestellt, auf welches man Chloroxydulgas einwirken liess. Es bildet sich hiebei Chloriod und Jodsäure, welche sich durch gelinde Wärme, die das Chlorjod verflüchtigt, trennen lassen. Bequemer stellt man diese Säure aus jodsaurem Natron dar, welches man in 4 Theilen Schwefelsäure, zu der man etwas Wasser gesetzt hat, auflöst, und die Auflösung $\frac{1}{4}$ Stunde im Sieden erhält,

worauf beim Erkalten die Jodsäure anschießt, die man mit wenig kaltem Wasser abwäscht und auf Fliesspapier oder auf einem Stück Thon, der die saure Flüssigkeit verschluckt, trocknet. Wird sie dann in warmer Schwefelsäure oder Salpetersäure gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten in schönen Krystallen aus, denn sie ist zwar im Wasser leichtlöslich, in Säuren dagegen schwerlöslich. Die aus sauren Flüssigkeiten krystallisirende Jodsäure ist wasserfrei, weil die Säuren der Auflösung das Wasser entziehen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Jod und Sauerstoffgas. Ihre Verbindungen mit den alkalischen Erden und den meisten schweren Metalloxyden sind im Wasser schwerlöslich. — Man hat angegeben, dass die wässrige Jodsäure Gold angreife; die Richtigkeit dieser Angabe ist aber neuerdings bestritten worden. — Jodsaures Kali gibt mit Schwefelsäure auf ähnliche Weise zersetzt keine reine Jodsäure, sondern saures jodsaures Kali.

3. Verbindungen des Chlors, Broms, Jods und Fluors mit Wasserstoff.

a) *Chlor*. Die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff (Chlorwasserstoffsäure, Hydrochlorsäure, Salzsäure) ist in reinem Zustand unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig. Die Salzsäure ist die einzige Verbindung, welche das Chlor mit dem Wasserstoff zu bilden vermag; sie besteht aus 1 Maass Chlorgas und 1 Maass Wasserstoffgas, welche miteinander 2 Maasse salzsaures Gas bilden. Man erhitzt in einer gläsernen Retorte Kochsalz und Vitriolöl, und fängt das salzsaure Gas, weil es vom Wasser in grosser Menge verschluckt wird, über Quecksilber auf. — Das salzsaure Gas ist farblos, von 1.245 specif. Gew., raucht an feuchter Luft, indem es sich mit dem Wasserdampf der Luft verdichtet, riecht eigenthümlich erstickend, ist nicht athembar, nicht brennbar, brennende Lichter erlöschen darinn, und zeigen vor dem Erlöschen eine grüne Flamme. Röthet stark

Lac-

Lacmus. Durch starken Druck lässt es sich zu einer farblosen tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Mehrere Metalle, wie Kalium, Zink, Zinn u. s. f. zersetzen das salzsaure Gas bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Chlormetall und Wasserstoffgas, das die Hälfte von dem Volumen des salzsauren Gases beträgt. Die meisten Metalloxyde, namentlich die Alkalien und mehrere schwere Metalloxyde, zersetzen das salzsaure Gas bei gewöhnlicher (Quecksilber-Silber- und Blei-Oxyde), oder bei erhöhter Temperatur (Baryt, Strontian, Kalk), zum Theil unter Licht- und Wärme-Entwicklung (Baryt), in Chlormetall und Wasser.

Vom Wasser, selbst vom Eis, wird das salzsaure Gas sehr schnell unter Wärmeentwicklung verschluckt. Man erhält die *wässrige Salzsäure*, indem man salzsaures Gas in Wasser leitet. — Wenn man zu der Zersetzung des Chlornatriums so viel Schwefelsäure anwendet, als zur Bildung von neutralem schwefelsaurem Natron erfordert wird, d. h. auf 100 Th. Chlornatrium 83.66 Th. Vitriolöl, so erhält man, indem diese Schwefelsäure-Menge mit dem Natron der Hälfte des Kochsalzes saures schwefelsaures Natron bildet, und die aus dieser Hälfte zu erhaltende Salzsäure in Freiheit setzt, zunächst nur, selbst ohne Anwendung äusserer Wärme, die Hälfte der ganzen Menge der Salzsäure als salzsaures Gas, und die andere Hälfte des Kochsalzes bleibt unzersetzt. Erhitzt man aber, so wirkt auch das saure schwefelsaure Natron auf die andere Hälfte des Kochsalzes zersetzend ein, und es wird, da ersteres Salz Wasser enthält, salzsaures Gas gebildet; zuletzt aber ist nicht mehr genug Wasser zur Bildung von salzsaurem Gas vorhanden, und ein Theil der halbgebundenen Schwefelsäure und des Chlornatriums zersetzen sich in schwefligsaures- und Chlor-Gas und in schwefelsaures Natron (vergl. S. 106.). — Setzt man zu dem Chlornatrium so viel Schwefelsäure, dass saures schwefelsaures Natron gebildet werden kann, nimmt man daher auf 100 Th. Chlornatrium 167.32 Th. Vitriolöl, so geht die Zersetzung weit leichter von statten. — Gewöhnlich nimmt man auf 100 Th. Kochsalz 84 bis 106 Th. Vitriolöl. — In der Kälte verschluckt das Was-

ser eine viel grössere Menge salzsaures Gas, als in der Wärme; 1 Maass Wasser von 0° verschluckt 464 Maasse salzsaures Gas. Die wässrige Salzsäure ist farblos, raucht an der Luft, wenn sie concentrirt ist, indem sich salzsaures Gas aus ihr entwickelt, das mit dem Wasserdampf der Luft sich verdichtet (*rauchende Salzsäure, spiritus salis fumans*). Wasser, welches bei 0° mit salzsaurem Gas gesättigt wird, d. h. eine ganz concentrirte Salzsäure, hat ein spec. Gew. von 1.21. Eine sehr concentrirte Säure wird durch Sieden, indem salzsaures Gas entweicht, schwächer, eine sehr verdünnte aber stärker, indem fast blosses Wasser überdestillirt; beide, die concentrirte und die verdünnte Säure, kommen zuletzt auf denselben Grad der Stärke, nemlich auf denjenigen, bei welchem die Säure als Ganzes überdestillirt. Die concentrirte Säure schmeckt sehr sauer, wirkt aber wenig ätzend.

Die wässrige Salzsäure, so wie die im Wasser gelösten salzsauren Salze bilden mit im Wasser gelösten Silbersalzen einen in Wasser und auch in verdünnten Säuren ganz unauflöslichen Niederschlag (Chlorsilber). Man bedient sich daher der auflöslichen Silbersalze, um die Gegenwart der Salzsäure zu entdecken und umgekehrt. — In der Chemie wird keine Säure so häufig angewendet, wie die Salzsäure.

b) *Bröm.* Es gibt zwei Verbindungen des Broms mit Wasserstoff; 1) die in reinem Zustand gasförmige *Bromwasserstoffsäure* (Hydrobromsäure), 2) die weniger Wasserstoff enthaltende, nur in wässriger Gestalt bekannte *hydrobromige Säure*. — Das bromwasserstoffsäure Gas stellt man durch Erwärmen einer Verbindung von Brom und Phosphor mit wenig Wasser, oder indem man Bromkalium mit Vitriolöl erhitzt, dar; das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. In letzterem Fall ist das Gas gewöhnlich durch etwas Bromdampf und schwefligsaures Gas verunreinigt, indem ein Theil Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure sich in Wasser,

Brom und schweflige Säure zersetzen; durch Schütteln mit Quecksilber lässt sich zwar der Bromdampf, der sich mit diesem Metall verbindet, nicht aber das schwefligsaure Gas entfernen. Das bromwasserstoffsäure Gas ist farblos, von sehr stechendem, Husten erregendem Geruch und sehr saurem Geschmack, stark Lacmus röthend, an feuchter Luft sehr dicke Nebel erzeugend, von 2.71 specif. Gewicht. Wird durch metallisches Quecksilber nicht zersetzt. Chlorgas zersetzt dasselbe in salzsaures Gas und in Brom; bei Ueberschuss von Chlor entsteht Chlorbrom. Metalle, wie Kalium, Zinn u. s. f. zersetzen es bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Brommetall und $\frac{1}{2}$ Maass Wasserstoffgas. Es verhält sich überhaupt dem salzsauren Gas ähnlich, wird aber durch wässrige Schwefelsäure auf die schon angeführte Weise zersetzt, was bei dem salzsauren Gas nicht der Fall ist.

Vom Wasser, auch vom Eis, wird das bromwasserstoffsäure Gas reichlich unter Wärmeentwicklung verschluckt. Man kann die wässrige Bromwasserstoffsäure durch Destillation von Bromkalium mit verdünnter Schwefelsäure darstellen, oder indem man Schwefelwasserstoffgas in Wasser leitet, womit man Brom übergossen hat. Die wässrige Säure ist farblos, in möglichst concentrirtem Zustand von 1.29 specif. Gew. und an der Luft rauchend u. s. f. Sie löst Brom mit dunkelrother Farbe auf und bildet damit die *hydrobromige Säure*, welche an der Luft und beim Erhitzen, wobei Brom verdampft, in Bromwasserstoffsäure sich verwandelt.

c) *Jod*. Auch dieses bildet mit dem Wasserstoff eine gasförmige *Jodwasserstoffsäure* (Hydriodsäure) und eine nur in wässriger Form gekannte *hydriodige Säure*. Das iodwasserstoffsäure Gas erhält man, wenn über eine in einer kleinen Glasretorte zusammengeschmolzene Masse aus 9 Th. Jod und 1 Th. Phosphor feuchte Glasstücke gelegt werden, damit das Wasser nur langsam mit dem Jodphosphor in Be-

rührung trete, und nun die Retorte gelinde erhitzt wird. Da das Gas vom Wasser verschluckt, vom Quecksilber aber in Jodquecksilber und Wasserstoffgas zersetzt wird, so kann es weder über Wasser noch über Quecksilber aufgefangen werden; da es aber viel schwerer als atmosphärische Luft ist, so kann eine gläserne Flasche auf dieselbe Weise wie mit Chlorgas (vergl. S. 115.), mit jodwasserstoffsauerm Gas gefüllt werden. — Dieses Gas ist farblos, dem salzsauren Gas in Absicht auf Geruch u. s. f. ähnlich. Durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt es sich theilweise in Jod und Wasserstoff; mit Sauerstoffgas gemengt und durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt es sich vollständig in Jod und Wasser; auf ähnliche Weise wird es durch alle Sauerstoffverbindungen, die wenigstens einen Theil des Sauerstoffs nicht sehr innig gebunden enthalten, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure u. s. f. zersetzt. Metalle zersetzen es in Jodmetall und Wasserstoffgas, namentlich unterscheidet es sich durch sein Verhalten zum Quecksilber, durch welches es in Jodquecksilber und Wasserstoffgas zersetzt wird, von dem chlorwasserstoffsaueren und bromwasserstoffsaueren Gas, welche durch Quecksilber nicht zersetzt werden. Chlor zersetzt es in Chlorwasserstoffsäure und Jod; bei grösserer Menge von Chlor bildet sich Chlorjod, das sich bei Gegenwart von Wasser in Salzsäure und Jodsäure zersetzt. Lässt man das jodwasserstoffsauere Gas vom Wasser verschlucken, so erhält man die *wässrige Jodwasserstoffsäure*, die aber bequemer auf andere Weise, namentlich auf die Art erhalten wird, dass man in Wasser, mit welchem Jod angerührt und durch beständiges Umrühren suspendirt erhalten wird, so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis die braune Färbung der Flüssigkeit gänzlich verschwunden ist; das Jod verbindet sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, und der Schwefel wird niedergeschlagen. Man kann diese Säure durch Abdampfen in einer Retorte bis zu einem specif.

Gew. von 1.7 concentriren, wo sie dann bei ungefähr 126° als Ganzes überdestillirt; diese concentrirte Säure ist farblos und raucht an der Luft. Die wässrige Jodwasserstoffsäure löst Jod in Menge auf und färbt sich dadurch dunkelbraun; dieses ist die *hydriodige Säure*. Auch in Berührung mit der Luft verwandelt sich die Jodwasserstoffsäure in hydriodige Säure, indem ein Theil dieser Säure durch den Sauerstoff der Luft in Wasser und Jod zersetzt wird, welches sich mit der unzersetzten Säure verbindet; zuletzt, wenn alles sich ausscheidende Jod nicht mehr aufgelöst werden kann, scheidet es sich in Krystallen aus. Es ist demnach zweifelhaft, ob man die hydriodige Säure wirklich als eine besondere Säure und nicht vielmehr als eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu betrachten habe; der Umstand jedoch, dass jodwasserstoffsäure Salze gerade so viel Jod auflösen, als sie bereits enthalten, spricht für die Existenz einer hydriodigen Säure.

d) *Fluor*. Die Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) erhält man aus reinem kieseletdefreiem Flussspath (Fluorcalcium), welchen man in einer Retorte von Blei oder Platin mit gleich viel Vitriolöl erwärmt, und die sich entwickelnde dampfförmige Säure in einer kalt gehaltenen Vorlage von Blei oder Platin zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet. Auf diese Weise erhält man die *wasserfreie Flusssäure*. Diese Säure ist eine farblose Flüssigkeit von 1.061 specif. Gew., siedet nicht weit über $+15^{\circ}$, wird bei -20° noch nicht fest, riecht sehr stechend und wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane. Auf der Haut erregt sie schon in kleiner Menge heftige Schmerzen, bewirkt Entzündung, Eiterblasen. Röthet Lacmus stark. Sie raucht an der Luft und entwickelt bei ihrer Verbindung mit Wasser eine sehr grosse Hitze.— Zu den Versuchen, zu welchen Flusssäure angewendet wird, bedarf man sie in diesem concentrirten Zustande nicht; man stellt sie daher auf die Weise dar, dass man den aus einem

Platinkolben, in welchen eine mit Gold gelöthete Platinröhre luftdicht eingepasst ist, entwickelten fluorwasserstoffsäuren Dampf in eine an diese Röhre gut anschliessende Vorlage von Platin treten lässt, welche etwas Wasser und Eis enthält, und mit Eis umgeben wird. Die Hitze, welche eine einfache Weingeistlampe gibt, reicht zur Austreibung der Flusssäure hin. Man hat nicht nöthig, die Röhre in das Wasser der Vorlage selbst hineinzuführen; will man sie aber in das Wasser hinein gehen lassen, so bedient man sich eines Wasser und Eis haltenden Platintiegels als einer Vorlage, und biegt die Mündung der Röhre nach oben etwas auf, damit sie nicht ganz in das Wasser eintauchen kann. Würde nemlich dieses letztere der Fall seyn, so würde beim zufälligen Erkalten der Retorte während der Operation, die Flüssigkeit aus der Vorlage in die Retorte durch den Druck der Luft hineingedrückt werden. — Diese wässrige Flusssäure ist gewöhnlich durch etwas Kieselerde oder vielmehr durch Fluorsilicium verunreinigt, da fast aller Flussspath etwas Kieselerde enthält, die mit einem Theil der Flusssäure in Wasser und Fluorsiliciumgas sich zersetzt, welches von der Flusssäure aufgenommen wird. Man setzt zu der Säure so lange wässriges kaustisches Kali, als ein gallertartiger Niederschlag (Fluorsiliciumkalium) entsteht, giesst sie davon ab und destillirt sie von Neuem. Sie muss in Flaschen von Platin, Gold oder Silber aufbewahrt werden.

Die Flusssäure zersetzt sich unter ähnlichen Erscheinungen, wie die Salzsäure; Metalle, welche das Wasser und die Salzsäure zersetzen, wie Alkalimetalle, Zink, Eisen u. s. f., zersetzen auch die Flusssäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, wobei Fluormetalle gebildet werden; die meisten Metalloxyde zersetzen sich mit Flusssäure in Fluormetall und Wasser; Kalk zersetzt sich mit wasserfreier Flusssäure unter heftiger Erhitzung in Fluorcalcium und Wasser. Die Neigung des Fluors, sich mit metallischen und gewissen nicht-metallischen Elemen-

ten zu verbinden, ist so gross, dass die Flusssäure mehrere oxydirte Verbindungen zersetzt, auf welche andere Säuren nicht einwirken, und dass sie durch mehrere Elemente, welche andere Säuren nicht zu zersetzen vermögen, in Fluorverbindung und Wasserstoffgas zersetzt wird; — so wird durch sie Kieselerde oder kieselerdehaltige Körper, wie Glas, unter Erhitzen und Aufbrausen in Fluorsiliciumgas und Wasser zersetzt; ebenso Titansäure, Tantsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure; so löst sie ungeglühtes Silicium, Zirconium und Titan auf u. s. f.

Man bedient sich der Flusssäure zum Aetzen in Glas, weil sie die Eigenschaft hat, sich mit der Kieselsäure des Glases in Fluorsilicium und Wasser zu zersetzen; man wendet sie in Gasform oder als wässrige Säure hierzu an. Die Stellen des Glases, welche unversehrt bleiben sollen, müssen durch einen Ueberzug von Wachs gegen die Einwirkung der Säure gesichert werden. Dieser Eigenschaft der Flusssäure, das Glas zu ätzen, bedient man sich auch zur Erkennung der Säure selbst, — In der analytischen Chemie wird sie mit grossem Nutzen zur Zerlegung mehrerer kieselerdehaltiger Verbindungen angewendet, und braucht für diesen Zweck nicht von einem Fluorsiliciumgehalt frei zu seyn. Sie bewirkt die Zersetzung dadurch, dass sie mit der Kieselerde der Verbindung Fluorsiliciumgas bildet, welches entweicht; die übrigen Bestandtheile bilden mit Flusssäure Verbindungen, welche nicht flüchtig sind; man treibt die Flusssäure aus diesen durch Schwefelsäure aus. — Die Flusssäure ist die einzige bis jetzt bekannte Verbindung des Fluors mit dem Wasserstoff.

Geschichte des Chlors.

Die richtige Erkenntniss der Natur des Chlors und der Salzsäure hat nicht nur eine sehr bedeutende Umwälzung in dem chemischen System hervorgebracht, sondern auch als ein Leitstern bei einer Menge höchst wichtiger neuer Entdeckungen ge-

dient. Sie war es, welche zu einer bestimmteren Kenntniß von der Natur der Blausäure, der Flusssäure, der Schwefellebern, zur Entdeckung des Cyans u. s. f., so wie zu Methoden, das Silicium und die Metalle der Erden isolirt darzustellen, allmählig geführt hat. Man kann daher mit vollem Recht behaupten, dass die neue Ansicht von der Natur des Chlors und der Salzsäure für die Wissenschaft unendlich folgenreicher war, als die Entdeckung eines neuen, wenn auch noch so interessanten Elements, und eine kurze historische Darstellung der Ansichten, welche man in verschiedenen Perioden der Entwicklung des chemischen Wissens von der Natur der Salzsäure und des Chlors gehabt hat, wird deswegen nicht überflüssig erscheinen.

Becher und Stahl waren (gegen das Ende des 17ten und den Anfang des 18ten Jahrhunderts) die ersten, welche die Erscheinungen der Verbrennung von einem allgemeinen Gesichtspunkt beurtheilten und in ein System brachten. Stahl, welcher wusste, dass mehrere brennbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, beim Verbrennen eine Säure, andere, namentlich Metalle, eine Satzbasis (Metallkalk, Metalloxyd) bilden, betrachtete diese Säuren und Kalke (so nannte man damals die Metalloxyde) als *einfache* Körper, die brennbaren Körper aber (Schwefel, Phosphor, Metalle u. s. f.) als Verbindungen jener Säuren und Kalke mit dem von ihm angenommenen allgemeinen Princip der Brennbarkeit, welches er *Phlogiston* nannte. Damals hatte man den Einfluss der Luft auf das Brennen noch wenig beachtet und wusste namentlich nicht, dass die durch das Brennen gebildeten Körper mehr wägen, als die brennbaren Körper, aus welchen sie entstehen. Verliert ein Körper beim Brennen die ganze Menge von Phlogiston, welche er enthält, so entsteht nach dieser Ansicht ein *ganz verbrannter*, ein *einfacher* Körper; verliert er dagegen nur einen Theil dieses Phlogistons, so entsteht ein *halbverbrannter* Körper, der sich von dem brennbaren Körper selbst nur durch einen geringeren Gehalt an Phlogiston unterscheidet. Lässt man auf einen verbrannten Körper brennbare, d. h. Phlogiston enthaltende Körper einwirken, so entzieht er diesen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur Phlogiston, er wird wieder brennbar, und die brennbaren Körper werden durch diesen Verlust von Phlogiston in denselben Zustand versetzt, wie wenn sie für

sich verbrennen würden. So werden Metallkalke durch Glühen mit Kohle, welcher sie Phlogiston entziehen, zu Metallen, und die Kohle selbst verwandelt sich, wie wenn sie für sich verbrennt, in Kohlensäure. Es kann aber auch der Fall eintreten, dass der verbrannte Körper von dem brennbaren, welchen man auf ihn einwirken lässt, nur so viel Phlogiston erhält, dass er dadurch in den halbverbrannten Zustand versetzt wird, in welchem er fähig ist, eine noch grössere Menge von Phlogiston mit sich zu verbinden. So nimmt die Schwefelsäure, wenn Kohle, Metalle und andere brennbare Körper auf sie einwirken, in der Regel nicht so viel Phlogiston aus denselben auf, dass sie zu Schwefel wird, sie wird gewöhnlich in schweflige Säure verwandelt, in eine Säure, die jedenfalls mehr Phlogiston enthalten muss, als die Schwefelsäure, weil die brennbaren Körper durch ihre Einwirkung auf die Schwefelsäure in denselben Zustand versetzt werden, wie durch das Brennen, (denn die Kohle wird in Kohlensäure, die Metalle in Metallkalke verwandelt, welche sich mit einem Theil unveränderter Schwefelsäure zu Salz verbinden), mithin Phlogiston an die Schwefelsäure abgegeben haben mussten. In dieser phlogistischen Theorie führte daher die schweflige Säure den Namen *phlogistisirte Schwefelsäure*, und aus demselben Grunde hätte das Kohlenoxydgas *phlogistisirte Kohlensäure* genannt werden müssen. — Man untersuchte nun den Einfluss der Luft auf das Brennen etwas genauer: man entdeckte die Lebensluft (Sauerstoffgas) und das Stickgas, und fand namentlich, dass ein brennbarer Körper in einem bestimmten Raum von atmosphärischer Luft eine Zeit lang fortfährt zu brennen, bald aber erlischt, und dass in der zurückbleibenden Luft (Stickgas) alle brennenden Körper erlöschen. Man erklärte sich dieses auf folgende Weise. Das Brennen besteht darinn, dass der brennbare Körper sein Phlogiston abgibt: hat er entweder alles Phlogiston, welches er beim Brennen abzugeben vermag, wirklich abgegeben, oder kommt er in Berührung mit Körpern, welche unfähig sind, Phlogiston ihm zu entziehen, so ist er im ersten Fall ein verbrannter Körper (oder doch ein halbverbrannter Körper, insofern er, auf andere Weise behandelt, vielleicht noch mehr Phlogiston verlieren könnte) geworden, im zweiten Fall aber muss er aufhören zu brennen. Lässt man einen brennbaren Kör-

per in einem bestimmten, abgeschlossenen Volumen von atmosphärischer Luft brennen, so wird er so lange fortbrennen, als diese Luft ihm Phlogiston zu entziehen vermag; so bald sie aber mit Phlogiston gesättigt ist, so muss der brennbare Körper erlöschen. Daher nannte man die zurückbleibende Luft (Stickgas) *phlogistisirte*, d. h. mit Phlogiston verbundene oder gesättigte Luft; daher nannte man ferner das Sauerstoffgas *dephlogistisirte*, d. h. ihres Phlogistons beraubte Luft, weil in einem gegebenen Volumen von Sauerstoffgas brennbare Körper viel länger und lebhafter brennen, und eine weit grössere Menge eines brennbaren Körpers verbrennt, als in einem gleich grossen Volumen von atmosphärischer Luft, mithin das Sauerstoffgas den brennbaren Körpern viel mehr Phlogiston zu entziehen vermag und daher selbst viel weniger Phlogiston enthalten kann, als die atmosphärische Luft.

Die Salzsäure musste, der Analogie nach, zunächst ebenfalls als ein einfacher Körper betrachtet werden, wobei jedoch wiederum der Fall als möglich gedacht werden konnte, dass der unbekannte, aus Salzsäure und Phlogiston bestehende Körper, welcher durch sein Verbrennen Salzsäure bildet, gerade wie wenn Schwefel durch sein Brennen in schwellige Säure sich verwandelt, dabei nicht der ganzen in ihm enthaltenen Menge von Phlogiston beraubt werde, oder mit andern Worten: dass dieser brennbare Körper einer vollständigeren Verbrennung fähig sey, als derjenigen, durch welche er zu Salzsäure wird, in welchem Fall also die Salzsäure nicht ein einfacher, sondern ein zusammengesetzter Körper wäre, und sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von jenem unbekanntem, aus Salzsäure und Phlogiston bestehenden Körper nur durch einen geringeren Gehalt an Phlogiston unterscheiden würde.

Als Scheele (1774) das Chlor entdeckte, musste er diesen Körper, der damals geltenden Theorie gemäss, *dephlogistisirte Salzsäure* nennen. Er hatte nemlich gefunden, dass Mangansuperoxyd (Braunstein) in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure sich nicht auflöst, wohl aber in schwelliger und in salpetriger Säure (d. h., in der Sprache der Phlogistiker, in phlogistisirter Schwefel- oder Salpeter-Säure), und dass dabei eine Verbindung von Schwefelsäure oder Salpetersäure mit Mangan-

oxyd gebildet wird. Nun fand er aber auch, dass der Braunstein in Salzsäure sich auflöst, ohne dass man nöthig hat, einen phlogistonhaltigen Körper, wie Kohle, Zucker, Metalle u. s. f. zuzusetzen: er musste also hieraus schliessen, dass die Salzsäure selbst Phlogiston enthalte, dass ein Theil der Säure sein Phlogiston an den Braunstein abgebe, welcher Theil, dieses Phlogistons beraubt, als dephlogistisirte Salzsäure (Chlor) gasförmig entweiche, während der nun mit Phlogiston verbundene Braunstein mit einem andern Theil nicht zersetzter Salzsäure in Verbindung trete. Hieraus erklärte sich nun auch, warum diese dephlogistisirte Salzsäure unmittelbar mit den Metallen sich verbindet, während die Salzsäure mit denselben erst dann in Verbindung tritt, wenn sie zuvor, z. B. durch Brennen an der Luft, ihr Phlogiston verloren und sich in Kalke verwandelt haben; die dephlogistisirte Salzsäure entzieht nemlich dem Metall Phlogiston, verwandelt dasselbe in Metallkalk, und wird dadurch selbst in Salzsäure verwandelt, welche sich mit dem seines Phlogistons beraubten Metall verbindet. — Dass Vitriolöl in der Hitze den Braunstein auflöst, suchte sich Scheele durch die Annahme zu erklären, dass dasselbe das zur Auflösung nöthige Phlogiston aus der Hitze selbst ziehe, denn er hatte gefunden, dass die Schwefelsäure keine Zersetzung erleidet, und dass mithin, wenn diese Säure auch Phlogiston enthalten sollte, dieses auf keinen Fall zur Auflösung des Braunsteins beitragen könne.

Mit dem Phlogiston musste auch diese Ansicht fallen. Während man früher angenommen hatte, dass brennbare Körper durch den Verlust von Phlogiston zu verbrannten Körpern werden, so bewies nun Lavoisier, dass bei der Verbrennung die brennbaren Körper sich mit Sauerstoff verbinden. Es war übrigens sehr leicht, die phlogistische Sprache in die sogenannte antiphlogistische umzusetzen, denn „Verlust von Phlogiston“ in der ersteren wurde gleichbedeutend mit „Aufnahme von Sauerstoff“ oder mit „Oxydation“ in der letzteren, und ein phlogistisirter, d. h. mit Phlogiston verbundener Körper war jetzt ein solcher, der die ganze Menge, oder doch einen Theil seines Sauerstoffs verloren hat. So ist, in dieser antiphlogistischen Theorie, die phlogistisirte Luft (Stickluft) die ihres Sauerstoffs beraubte atmosphärische Luft; phlogistisirte Schwefelsäure (schwefelige Säure)

re) die eines Theils ihres Sauerstoffs beraubte Schwefelsäure; die dephlogistisirte Salzsäure dagegen ist mit Sauerstoff verbundene, d. h. oxydirte Salzsäure. Alle damals bekannte Thatsachen wurden durch diese Theorie auf das Genügendste erklärt. Man erkannte den Braunstein als ein Superoxyd und wusste, dass, wenn er mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, die ganze Menge des überschüssigen Sauerstoffs gasförmig entbunden und schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird. Bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure wird ebenfalls salzsaures Manganoxydul gebildet, aber kein Sauerstoffgas, sondern statt dessen oxydirt salzsaures Gas entwickelt; es war also sehr natürlich anzunehmen, dass ein Theil der Salzsäure sich mit dem überschüssigen Sauerstoff verbunden habe, und dass mithin das entwickelte Gas eine Verbindung von Salzsäure mit Sauerstoff sey. Dieser Ansicht entsprach das Verhalten des oxydirt-salzsauren Gases zu Metallen, welche sich mit demselben unmittelbar verbinden, vollkommen: man nahm an, dass die Metalle durch den überschüssigen Sauerstoff desselben in Metalloxyde verwandelt werden, welche sich mit der wieder gebildeten Salzsäure zu salzsauren Metalloxyden verbinden. Da man gefunden hatte, dass die meisten Säuren aus der Verbindung eines brennbaren Elements mit Sauerstoff entstehen, so vermuthete man, der Analogie nach, dass auch die Salzsäure aus Sauerstoff und einem brennbaren Element bestehe, welches man *Muriatum* oder *Murium* nannte; aber alle Versuche, dieses Element selbst aus der Salzsäure isolirt darzustellen, schlugen fehl. Das oxydirt-salzsaure Gas, welches mit oxydirten Körpern in der Regel keine Verbindung einzugehen vermag, musste man den Superoxyden beizählen, und dieses Salzsäuresuperoxyd oder Muriumsuperoxyd war damals das einzige Beispiel eines von einem nicht-metallischen Element gebildeten Superoxyds, welches sich durch Verlust einer Portion Sauerstoff in Muriamsäure (Salzsäure) verwandelte.

Gay-Lussac und Thénard stellten (1809) Untersuchungen darüber an, welche Gasarten hygroskopisches und welche chemisch gebundenes Wasser enthalten können? Das Resultat war, dass alle im Wasser sehr leicht auflöslliche Gasarten kein hygroskopisches Wasser enthalten und dass nur ein einziges

Gas, nemlich das salzsaure, chemisch gebundenes Wasser, und zwar $\frac{1}{2}$ von seinem Gewicht enthält, welches für die Zusammensetzung des salzsauren Gases ganz wesentlich ist. Sie fanden nemlich, 1) dass, wenn man salzsaures Gas durch eine Porzellanröhre leitet, in welcher Bleioxyd, oder wasserfreier Baryt, Strontian, Kalk u. s. f. erhitzt werden, salzsaures Bleioxyd und *viel Wasser* erhalten wird, welches mit überschüssiger Salzsäure verbunden am unteren, kalt gehaltenen Ende der Röhre sich ansammelt. Man wusste zwar damals schon, dass bei der gleichen Behandlung des Schwefelwasserstoffgases ebenfalls Wasser erhalten wird, aber die Zusammensetzung dieses Gases war so anerkannt, dass man das zum Vorschein kommende Wasser als ein aus der Verbindung seines Wasserstoffs mit dem Sauerstoff des Metalloxyds entstandene *Product*, nicht als einen *Bestandtheil* des Gases selbst ansehen konnte; 2) dass ein Gemenge von geschmolzenem salzsaurem Silberoxyd (Chlorsilber) mit geschmolzener (wasserfreier) Borsäure sowohl, als mit wasserstofffreier Kohle, durch blosses Glühen nicht zersetzt wird, dass aber sogleich Zersetzung erfolgt, wenn man durch das glühende Gemenge Wasserdämpfe leitet, und dass dann salzsaures Gas in Menge sich entbindet; 3) dass auf gleiche Weise ein Gemenge von geglühtem Kochsalz, salzsaurem Baryt, Strontian oder Kalk mit geglühter Kieselerde, verglaster Borsäure, kurz mit wasserfreien Sauerstoffsäuren, die für sich in der Glühhitze nicht zersetzt werden, in der Glühhitze keine Zersetzung erleidet, dass aber sogleich Zersetzung und Entwicklung von salzsaurem Gas erfolgt, wenn Wasserdämpfe durchgetrieben werden; 4) dass *das oxydirt-salzsaure Gas durch glühende Kohle nicht zersetzt wird*, sondern unverändert, ohne dass kohlen-saures-oder Kohlenoxyd-Gas gebildet wird, durch die Kohle hindurch geht, und dass nur im Anfang des Versuchs, solange die Kohle noch etwas Wasserstoff enthält, eine kleine Menge von salzsaurem Gas sich bildet; 5) dass $\frac{1}{2}$ Maass oxydirt-salzsaures Gas mit $\frac{1}{2}$ Maass Wasserstoffgas 1 Maass salzsaures Gas bildet, ohne dass Wasser sich ausscheidet; 6) dass, wenn oxydirt-salzsaures Gas durch glühende Metalloxyde, wie Kalk u. s. f. geleitet wird, Sauerstoffgas sich entwickelt, und ein trockenes salzsaures Salz, *aber kein Wasser*, erhalten wird.

Alle diese Thatsachen lassen sich erklären, wenn man an-

nimmt, dass das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser als wesentlichen Bestandtheil enthalte, wie dieses der Versuch no. I. zu beweisen *scheint*; das oxydirt-salzsaure Gas ist dann eine chemische Verbindung von wasserfreier Salzsäure mit Sauerstoff, da es nach n. 6. kein Wasser enthält. Eine *wasserfreie* Salzsäure kann für sich nicht dargestellt werden; sie ist aber darstellbar in Verbindung mit Wasser als salzsaures Gas, in Verbindung mit Sauerstoff als oxydirt-salzsaures Gas, in Verbindung mit Metallen als wasserfreie salzsaure Metalloxyde. Daher kann auch das oxydirt-salzsaure Gas durch glühende Kohle nicht zersetzt werden, weil, wenn es seinen überschüssigen Sauerstoff an die Kohle abtreten würde, wasserfreie Salzsäure entstehen müsste, die, da sie in dem angeführten Fall keinen Körper vorfände, zu dem sie Affinität hat, nicht entstehen kann; daher wird aber das oxydirt-salzsaure Gas durch Metalle sehr leicht zersetzt, weil die durch die Zersetzung entstandene Salzsäure zu dem gebildeten Metalloxyd grosse Affinität hat und sich mit demselben zu wasserfreiem salzsaurem Metalloxyd verbindet. Die wasserfreien salzsauren Salze können aus demselben Grund durch wasserfreie Sauerstoffsäuren nicht zersetzt werden, und werden durch dieselben erst bei Gegenwart von Wasser zersetzt; nur wasserfreie Schwefelsäure zersetzt sie in der Hitze, indem ein Theil der Säure in schweflige Säure und in Sauerstoff zerfällt, welcher sich mit der wasserfreien Salzsäure des Salzes zu oxydirt-salzsaurem Gas verbindet und als solches nebst schwefligsaurem Gas entweicht, während ein anderer Theil Schwefelsäure mit der Basis des Salzes in Verbindung tritt. Die Verbindung der wasserfreien Salzsäure mit Silberoxyd wird durch wasserstoffhaltige Kohle zersetzt, indem der Wasserstoff der Kohle mit dem Sauerstoff des Silberoxyds zu Wasser sich verbindet, das mit der wasserfreien Salzsäure verbunden als salzsaures Gas entweicht, während metallisches Silber zurückbleibt u. s. f. —

Bei dieser Erklärungsweise nimmt man also an: 1) dass es eine wasserfreie Salzsäure gibt, die isolirt nicht dargestellt werden kann; 2) dass diese wasserfreie Salzsäure aus einem unbekanntem, gleichfalls nicht darstellbaren Radical (Murium) und aus Sauerstoff besteht.

Die angeführten Thatsachen lassen sich jedoch auf eine an-

dere, viel einfachere Weise erklären. Die Thatsache no. 1. sagt nicht bestimmt aus, dass das salzsaure Gas *Wasser* enthalte, nur, dass dieses Gas *Wasserstoff* enthalte, wird durch dieselbe bewiesen; das Wasser könnte nemlich aus der Verbindung des Sauerstoffs des Metalloxyds mit dem Wasserstoff des salzsauren Gases entstanden, also ein *Product*, nicht ein *Educt* seyn; man würde dann nicht genöthigt seyn, in dem salzsauren Gas selbst, Sauerstoff als Bestandtheil anzunehmen. Wäre dieses der Fall, so müsste in der Verbindung, welche das salzsaure Gas mit dem Blei eingegangen hat, das letztere in metallischem Zustand sich befinden, indem es seinen Sauerstoff hergegeben hätte, um mit dem Wasserstoff des salzsauren Gases Wasser zu bilden. Der mit dem metallischen Blei verbundene Körper könnte dann aber nichts anderes seyn, als oxydirt-salzsaures Gas; denn nach n. 5. wird salzsaures Gas, wenn man ihm seinen Wasserstoff entzieht, in oxydirt-salzsaures Gas verwandelt, und dieselbe Verbindung, welche man erhält, wenn man salzsaures Gas mit erhitztem Bleioxyd zusammenbringt, erhält man auch, wenn man unmittelbar oxydirt-salzsaures Gas mit metallischem Blei zusammenbringt.

Da nun die Thatsache no. 1. erklärt werden kann, ohne dass man nöthig hat, einen Sauerstoffgehalt in dem salzsauren und mithin auch in dem oxydirt-salzsauren Gas, welches mit Wasserstoffgas salzsaures Gas bildet, anzunehmen, da man ferner auf keine Weise einen Sauerstoffgehalt in dem oxydirt-salzsauren Gas nachweisen kann, insofern dasselbe 1) durch die voltasche Säule nicht zersetzt wird, wie andere oxydirte Körper, deren Sauerstoff am positiven Pol erscheint; insofern dasselbe 2) nicht vermag, glühende Kohle zu oxydiren, und insofern 3) nur dann eine Entwicklung von Sauerstoffgas statt findet, wenn oxydirt-salzsaures Gas mit *oxydirten* Körpern in Berührung kommt, z. B. mit erhitzten Metalloxyden, wobei mithin das entwickelte Sauerstoffgas von diesen oxydirten Körpern, und nicht von dem oxydirt-salzsauren Gas abgeleitet werden kann, so wird die Erklärung der Thatsachen weit einfacher, wenn man das oxydirt-salzsaure Gas als einen *einfachen Körper* betrachtet, der in Verbindung mit Wasserstoffgas salzsaures Gas bildet. Das oxydirt-salzsaure Gas musste nun auch einen andern

Namen bekommen, und Davy nannte es nach seiner Farbe *Chlorine*, *Chlor*. Die Erklärung der Thatsachen wurde nun folgende. Das Chlor kann, als einfacher Körper, weder durch Elektrizität, noch durch Kohle zersetzt werden; es könnte sich zwar mit der Kohle möglicherweise *verbinden*, aber eine solche Verbindung lässt sich *auf diese Weise* nicht hervorbringen. Das Chlor verbindet sich mit Metallen zu Chlormetallen (wasserfreien salzsauren Metalloxyden); wird chlorwasserstoffsäures (salzsaures) Gas mit erhitzten Metalloxyden zusammengebracht, so bildet sich Wasser und Chlormetall; wirkt Chlor auf erhitzte Metalloxyde ein, so wird Chlormetall gebildet und Sauerstoffgas entwickelt, wenn überhaupt eine Zersetzung statt findet. Chlormetalle (z. B. Kochsalz) können durch wasserfreie Sauerstoffsäuren nicht zersetzt werden, wenn diese letzteren durch Hitze nicht selbst zersetzt werden; denn die Säure kann sich nicht mit Metallen, sondern nur mit Metalloxyden verbinden; setzt man Wasser zu, so erfolgt Zersetzung, indem das Metall durch den Sauerstoff desselben oxydirt wird und das Chlor mit dem Wasserstoff Salzsäure bildet. Wird die Sauerstoffsäure, wie dieses bei der Schwefelsäure der Fall ist, durch höhere Temperatur in eine niederere Oxydationsstufe (schweflige Säure) und in Sauerstoffgas zersetzt, so verwandelt dieses letztere das Metall des Chlormetalls in Metalloxyd, es bildet sich sauerstoffsäures (schwefelsäures Metalloxyd, und das Chlor des Chlormetalls nebst der gebildeten niedereren Oxydationsstufe der Sauerstoffsäure (schwefligsaures Gas) entweicht. Chlorsilber kann durch reine Kohle nicht reducirt werden, weil sich die Kohle mit Chlor unter diesen Umständen nicht verbindet; enthält die Kohle Wasserstoff, so verbindet sich dieser mit dem Chlor zu salzsaurem Gas und metallisches Silber bleibt zurück. Die Verbindungen des oxydirt-salzsauren Gases mit solchen Elementen, welche, wie Phosphor, Schwefel u. s. f., mit Sauerstoff Säuren bilden, musste man als Verbindungen von wasserfreier Salzsäure mit der wasserfreien Säure, welche das Element mit dem überschüssigen Sauerstoff des oxydirt-salzsauren Gases bildet, betrachten; so entstand z. B. aus der Verbindung des oxydirt-salzsauren Gases mit Phosphor entweder eine Verbindung von wasserfreier Salzsäure mit wasserfreier phosphoriger Säure, oder, bei grösserer Menge

Menge des oxydirt- salzsauren Gases, mit wasserfreier Phosphorsäure; diese wasserfreie Doppelsäuren verwandelten sich in Berührung mit Wasser in wasserhaltige Säuren; in der Ansicht aber, nach welcher das oxydirt- salzsaure Gas ein einfacher Körper ist, bestehen solche Verbindungen aus zwei Elementen, nemlich aus Chlor und einem brennbaren Element, und verwandeln sich gewöhnlich in Berührung mit Wasser in eine Wasserstoffsäure und eine Sauerstoffsäure, weil das Chlor durch den Wasserstoff, das brennbare Element aber durch den Sauerstoff des Wassers sich zu säuern geneigt ist.

Wenn gleich die Ansicht, nach welcher das Chlor ein Element ist, durch ihre viel grössere Einfachheit sich vor derjenigen empfiehlt, nach welcher dasselbe ein Superoxyd eines unbekanntes Körpers ist, der in Verbindung mit einer geringeren Menge von Sauerstoff die ebenfalls in isolirtem Zustand nicht darstellbare wasserfreie Salzsäure bildet, so ist auf der andern Seite die Analogie der Salzsäure mit den Sauerstoffsäuren, ferner die Analogie der wasserfreien salzsauren Salze, welche nach der neuen Ansicht keine Salze mehr in der gewöhnlichen Bedeutung, sondern Chlormetalle sind, so gross, dass sich mehrere Chemiker lange nicht entschliessen konnten, sich für die neue Ansicht zu erklären. Gay-lussac und Thénard, deren Versuche zu dieser neuen Ansicht geführt haben, welche sie selbst als eine mögliche aufstellten, entschieden sich erst nach Entdeckung des Jods bestimmt für dieselbe, denn das Jod wäre in der älteren Ansicht gleichfalls ein Superoxyd gewesen, welches man aus einem unbekanntes Radical hätte heraufconstruiren müssen; dieses Radical würde in Verbindung mit Sauerstoff eine für sich nicht darstellbare wasserfreie Säure gebildet haben, welche, mit Wasser verbunden, das gewesen wäre, was wir jetzt jodwasserstoffsäures Gas nennen; auf die gleiche Weise hätte die Natur des Broms beurtheilt werden müssen. Aber selbst den Schwefel und das Selen, ja sogar das Tellur hätte man consequenterweise als Superoxyde betrachten müssen, bestehend aus Sauerstoff und unbekanntes Radicalen, welche in Verbindung mit weniger Sauerstoff, für sich nicht darstellbare Säuren gebildet haben würden, die erst mit Wasser verbunden diejenigen Säuren hervorgebracht hätten, welche wir jetzt mit den Namen:

Schwefel - Selen - Tellur - Wasserstoffsäure bezeichnen. Auf diese Weise würde die Chemie mit einer Unzahl von unbekanntem hypothetischen Körpern bereichert worden seyn, aus denen man erst die Körper hätte heraufconstruiren müssen, die wir jetzt als einfache anerkennen. Durch diese Gründe musste man bestimmt werden, die ältere Ansicht von der Natur der Salzsäure, welche diese Säure für eine wasserhaltige Sauerstoffsäure erklärte, fallen zu lassen. — Die Erkenntniss der Natur der Blausäure, die aus Wasserstoff und einem aus Stickstoff und Kohlenstoff zusammengesetzten Radical besteht, und welche der Salzsäure und den übrigen Wasserstoffsäuren in so hohem Grad analog ist, musste die Ueberzeugung von der Richtigkeit der neuen Ansicht noch mehr befestigen.