DIE

ANORGANISCHE CHEMIE

AUF GRUNDLAGE

METHODISCH GEORDNETER VERSUCHE

FÜR DEN

UNTERRICHT AN HÖHEREN LEHRANSTALTEN

UND

ZUR SELBSTBELEHRUNG.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

DIE

ANORGANISCHE CHEMIE

AUF GRUNDLAGE

METHODISCH GEORDNETER VERSUCHE

FÜR DEN

UNTERRICHT AN HÖHEREN LEHRANSTALTEN

UND

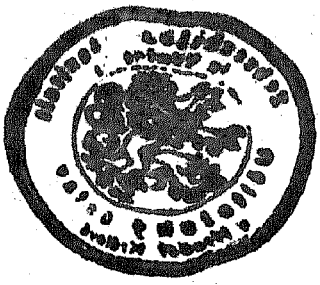
ZUR SELBSTBELEHRUNG

VON

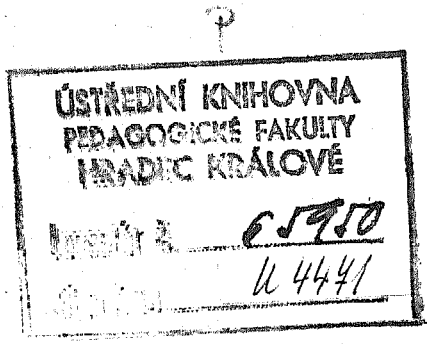
DR. J. LOTH,
weil. Director der Realschule erster Ordnung zu Ruhrort.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1876.



Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.



Vorbemerkung.

Der Verfasser, Herr Dr. J. Loth, Director der Realschule I. Ordnung zu Ruhrort, wurde leider seinem Wirkungskreise durch den Tod entrissen, ehe das vorliegende Buch im Drucke ganz vollendet war. Wir müssen uns daher begnügen, an Stelle der von ihm beabsichtigten Vorrede einige kurze Andeutungen über den Inhalt des Buches zu geben, welche wir einem an uns gerichteten Briefe entnehmen. „Das Werk beabsichtigt, durch Ausführung stufenmässig geordneter Experimente den Lernenden (sowohl durch Schulunterricht, als auch durch Privatstudium) Anleitung zu geben, die chemischen Körper, und ganz besonders die Gesetze, welchen diese bei ihrer gegenseitigen Einwirkung unterworfen sind, kennen zu lernen. Der Lehrgang weicht insofern von dem allgemein üblichen ab, als das Material nicht nach der willkürlich gewählten Reihenfolge der einfachen Stoffe geordnet ist, sondern nach den gesammten Eigenschaften der Körper und nach dem bei den chemischen Processen stattfindenden inneren Vorgange. Es hat hierdurch der Lehrgang für den Lernenden den Vortheil, dass er von dem Leichteren zum Schwereren, von dem Einfacheren zum Zusammengesetzteren aufsteigt. Den Hauptnachdruck lege ich auf den zweiten Abschnitt des ersten Theiles: „Systematische Uebersicht der chemischen Processe“, indem die übrigen Abschnitte gewissermaassen nur die Einleitung und die Folgerung hiervon bilden. Dadurch gewinnt der Lehrgang eine gewisse Aehnlichkeit mit Hofmann's Einleitung in die moderne Chemie, umfasst aber ein weiteres Gebiet. Die Methode des Lehrganges ist von mir in

ihren Hauptzügen gegen 25 Jahre im Unterricht angewandt und geprüft worden und ist auch schon in dem bei Otto Wigand in Leipzig erschienenen Lehrbuche der Chemie 1872 von mir veröffentlicht worden; von diesem Werke unterscheidet sich aber das jetzige wesentlich dadurch, dass in dem ersteren die anzustellenden Experimente nur angedeutet, in dem letzteren dagegen beschrieben sind; ausserdem umfasst das letztere auch die analytische Chemie, dagegen nicht die organische.“

INHALT.

Erster Theil.

Systematische Uebersicht der anorganischen Körper.

Seite

Einleitende Versuche. — Einfache und zusammengesetzte Körper . . . 1

I. Uebersicht der einfachen Körper.

A. Die Metalle 5
B. Die Nichtmetalle 7

II. Uebersicht der Gesetze betreffend die Quantitätsverhältnisse der einfachen Stoffe in den chemischen Verbindungen.

1. Die Gewichtsverhältnisse der einfachen Stoffe in den chemischen Verbindungen 13
2. Die Raumverhältnisse der einfachen Stoffe in den chemischen Verbindungen 17
3. Atomtheorie über die Zusammensetzung der Körper 18
4. Werthigkeit der Atome. Radicale 23
5. Typen 25

III. Uebersicht der anorganischen Verbindungen.

A. Verbindungen vom Typus Chlorwasserstoff 26
1. Säuren 27
2. Salze 27
B. Verbindungen vom Typus Wasser 31
I. Sauerstoffverbindungen vom Typus Wasser 35
1. Das Wasser 35
2. Die Sauerstoffsäuren und ihre Anhydrite 36
3. Die Sauerstoffbasen und ihre Anhydrite 39
4. Die Sauerstoffsalze 42
5. Anomale Sauerstoffverbindungen 48

Seite

II. Schwefelverbindungen vom Typus Wasser 49
C. Verbindungen vom Typus Ammoniak 51
D. Verbindungen vom Typus Kohlenwasserstoff 52

Zweiter Theil.

Systematische Uebersicht der chemischen Processe.

I. Die Verbindungen.

A. Verbindung der einfachen Körper mit einfachen Körpern 58
1. Verbindung des Schwefels mit Metallen 58
2. Verbindung des Schwefels mit elektropositiveren Nichtmetallen 61
3. Verbindung des Jods mit einfachen Stoffen 62
4. Verbindung des Chlors mit einfachen Stoffen 63
5. Verbindung des Sauerstoffs mit Metallen 67
6. Verbindung des Sauerstoffs mit Nichtmetallen 72
7. Verbindung der Metalle mit Metallen 83

B. Verbindung der einfachen Körper mit zusammengesetzten Körpern 84
8. Verbindung der Metalle mit den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft, Sauerstoff, Wasser und Kohlensäureanhydrit 84
9. Höhere Oxydation von Sauerstoffverbindungen durch Sauerstoff 85

C. Verbindung der zusammengesetzten Körper mit zusammengesetzten Körpern 87
10. Verbindung der Metalloxyde mit Wasser 87
11. Verbindung der Anhydrite der Säuren mit Wasser 88
12. Verbindung der Anhydrite der Säuren mit Metalloxyden . . . 90
13. Verbindung des Ammoniaks mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Säuren 90
14. Verbindung der einfachen Salze zu Doppelsalzen 93
15. Verbindung der chemischen Körper mit Krystallwasser 97

II. Die Zersetzungen.

A. Zersetzung der binären Verbindungen durch Wärme . . 99
1. Zersetzung der Metalloxyde durch Wärme 99
2. Zersetzung der Metallsuperoxyde durch Wärme 100
3. Zersetzung der Anhydrite der Sauerstoffsäuren und der Oxyde der Nichtmetalle durch Wärme 102
4. Zersetzung der Sulfide durch Wärme 104
5. Zersetzung der Chloride durch Wärme 104

Seite

B. Zersetzung der Verbindungen höheren Grades durch Wärme 105
6. Zersetzung der Sauerstoffbasen durch Wärme 105
7. Zersetzung der Sauerstoffsäuren durch Wärme 107
8. Zersetzung der Carbonate durch Wärme 108
9. Zersetzung der Phosphate durch Wärme 111
10. Zersetzung der Silicate durch Wärme 112
11. Zersetzung der Sulfate durch Wärme 113
12. Zersetzung der Nitrate durch Wärme 115
13. Zersetzung der Chlorate durch Wärme 118
14. Ausscheidung des Krystallwassers durch Wärme 119
C. Zersetzung der Verbindungen durch Licht und Elektricität 120
15. Zersetzung der Verbindungen durch Licht 120
16. Zersetzung der Verbindungen durch den galvanischen Strom . 121

III. Die Wechselwirkungen.

A. Wechselwirkungen unter Mitwirkung galvanischer Ströme 123
1. Austausch der Atome gleichartiger Moleküle zwischen den Polen galvanischer Ströme ohne chemische Mitwirkung der Substanz der Elektroden 123
2. Austausch der Atome gleichartiger Moleküle zwischen den Polen galvanischer Ströme mit gleichzeitiger chemischer Einwirkung der Substanz der Elektroden 129
3. Chemische Wechselwirkung von Metallen und Salzen und darauf folgender Austausch der Atome gleichartiger Moleküle zwischen den Polen galvanischer Ströme 133
B. Einfacher Austausch der Atome einfacher Körper mit gleichwerthigen Bestandtheilen zusammengesetzer Körper unter Ausscheidung einfacher Körper 135
4. Austausch von Metallen mit den Metallen von Sulfiden und Salzen 135
5. Austausch von Metallen mit dem Wasserstoff des Wassers . . . 137
6. Austausch von Metallen mit dem Wasserstoff der Basen 139
7. Austausch von Metallen mit dem Wasserstoff der Säuren . . . 140
8. Austausch von Wasserstoff mit den Metallen der Oxyde 144
9. Austausch von Kohlenstoff (und Kohlenoxydgas) mit den Metallen der Oxyde 146
10. Austausch von Kohlenstoff mit den elektropositiven Bestandtheilen der Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle 152
11. Austausch von Chlor mit dem Sauerstoff des Wassers 153
C. Einfache Wechselwirkung von Säuren, Basen und anderen Anhydriten unter Bildung von Salzen und Ausscheidung von Wasser 153
12. Wechselwirkung von Säuren mit Basen 153
13. Wechselwirkung von Säuren mit Metalloxyden 159
14. Wechselwirkung von Basen mit den Anhydriten der Sauerstoffsäuren 162

Seite

D. Einfache Wechselwirkung von Salzen mit Säuren, Basen oder Salzen unter Bildung von Verbindungen beziehungsweise gleicher Constitution 165
15. Wechselwirkung von Salzen mit Säuren 165
16. Wechselwirkung von Salzen mit Basen 181
17. Wechselwirkung von Salzen mit Salzen 188
E. Einfache Wechselwirkung von Sulfiden mit Säuren, Basen oder Salzen unter Bildung von Verbindungen beziehungsweise gleicher Constitution 201
18. Wechselwirkung von Metallsulfiden und Säuren 201
19. Wechselwirkung von Metallsulfiden und Salzen 205
20. Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzen 208
21. Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff mit Säuren, Basen oder deren Anhydriten 210
F. Wechselwirkung von Metallsuperoxyden mit Säuren unter Bildung von Verbindungen beziehungsweise gleicher Constitution mit nachfolgender Zersetzung der einen Verbindung 212
22. Wechselwirkung von Sauerstoffsäuren mit Metallsuperoxyden . 212
23. Wechselwirkung von Haloïdsäuren mit Metallsuperoxyden . . 215
G. Bildung von Säuren oder deren Anhydriten durch gleichzeitige Wechselwirkungen und Oxydationen . . . 218
24. Oxydation des Schwefel-, Phosphor-, Arsen- und Kohlenwasserstoffs durch freien Sauerstoff 218
25. Oxydation des Zinns, Phosphors und Schwefels, sowie ihrer niederen Oxydationsstufen durch Salpetersäure 220
26. Oxydation des Kohlenstoffs durch Schwefelsäure 225
H. Bildung von Salzen durch Wechselwirkung von positiven Radicalen (Metallen) mit Säuren unter Oxydation des Wasserstoffs der letzteren 225
27. Bildung von Sulfaten durch Wechselwirkung von Metallen mit Schwefelsäure unter gleichzeitiger Einwirkung von freiem Sauerstoff 225
28. Bildung von Sulfaten durch Wechselwirkung von Metallen unter gleichzeitiger Einwirkung von Salpetersäure 226
29. Bildung von Sulfaten durch Wechselwirkung von Metallen und Schwefelsäure unter gleichzeitiger oxydirender Einwirkung heisser Schwefelsäure 229
30. Bildung von Chloriden durch Wechselwirkung von Metallen mit Salzsäure unter gleichzeitiger Einwirkung von freiem Sauerstoff 229
31. Bildung von Chloriden durch Wechselwirkung von Salzsäure unter gleichzeitiger oxydirender Einwirkung von Salpetersäure 229
32. Bildung von Nitraten durch Wechselwirkung von Metallen mit Salpetersäure unter gleichzeitiger oxydirender Einwirkung von Salpetersäure 232
I. Verwandlung der Metalloxydulsalze in Metalloxydsalze und umgekehrt 235
33. Verwandlung der Ferrosalze in Ferrisalze 235

Seite
34. Verwandlung der Ferrisalze in Ferrosalze 236
K. Bildung von Sauerstoffsalzen durch Wechselwirkung von negativen Radicalen mit Basen oder Metalloxyden bei gleichzeitiger Einwirkung oxydirender Körper 237
35. Bildung von Chromaten, Manganaten und Hypermanganaten durch Einwirkung von Basen auf die Oxyde von Chrom und Mangan unter gleichzeitiger Einwirkung von freiem Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Körpern 237
L. Bildung von Sauerstoffsalzen neben Haloïdsalzen, Sulfiden oder Wasserstoffverbindungen durch Einwirkung von Basen auf Salzbilder, Schwefel oder Phosphor 240
36. Bildung von Sauerstoffsalzen neben Haloïdsalzen durch Einwirkung der Salzbilder auf Basen 240
37. Bildung von Sauerstoffsalzen neben Sulfiden durch Einwirkung von Schwefel auf Basen 242
38. Bildung von Sauerstoffsalzen neben Phosphorwasserstoff oder Phosphormetallen durch Einwirkung von Phosphor auf Basen . 244
M. Mehrfache Wechselwirkung zwischen Kohle oder Metallen und zusammengesetzten Körpern bei höherer Temperatur 245
39. Einwirkung der Kohle auf Carbonate in der Glühhitze 245
40. Einwirkung der Kohle auf Nitrate in der Glühhitze 247
41. Einwirkung der Kohle auf Phosphate in der Glühhitze 248
42. Einwirkung der Kohle auf Chlorate in der Glühhitze 249
43. Einwirkung der Kohle auf Sulfate in der Glühhitze 249
44. Einwirkung von Metallen auf Kohlensäureanhydrit in der Glühhitze 251

Zusammenstellung der in der Uebersicht der chemischen Processe behandelten Bildungs- und Darstellungsweisen der anorganischen Körper.

I. Einfache Stoffe.
A. Metalle 253
B. Nichtmetalle 255
II. Verbindung vom Typus Chlorwasserstoff.
A. Säuren 256
B. Salze 256
III. Verbindungen vom Typus Wasser.
A. Sauerstoffverbindungen vom Typus Wasser 260
B. Schwefelverbindungen vom Typus Wasser 273
VI. Verbindungen vom Typus Ammoniak.

ERSTER THEIL.

SYSTEMATISCHE ÜBERSICHT

DER

ANORGANISCHEN KÖRPER.

Einleitende Versuche.

Einfache und zusammengesetzte Körper.

Versuch. Wenn man in einem Probirröhrchen über einer Spiritus- oder Gaslampe ein Stück Holz erhitzt, so entstehen verschiedene Dämpfe, die sich zum Theil an dem kühleren Theile der Röhre zu Flüssigkeiten verdichten, zum Theil als Gase aus der Röhre entweichen. Damit die Flüssigkeit nicht in den heissen Theil der Röhre zurückfliesse und durch die plötzliche Abkühlung das Glas zersprenge, halte man den offenen Theil etwas tiefer als den geschlossenen Theil. In der Röhre bleibt schwarze Kohle zurück, welche, sobald der Luft kein Zutritt gestattet wird, sich auch in den höchsten Hitzegraden nicht ändert. Da es bis jetzt nicht gelungen ist, die Kohle auf irgend eine Weise in verschiedene Körper, d. h. in Stoffe von verschiedenen chemischen Eigenschaften zu zerlegen, so hält man die Kohle für einen einfachen Körper; dagegen ist das Holz ein zusammengesetzter und zwar ein organischer Körper.

Anstatt des Holzes kann man auch andere Körper aus dem Pflanzenreiche oder aus dem Thierreiche, z. B. Zucker, Colophonium, Steinkohle, in der Röhre erhitzen; das Ergebniss der Versuche ist im Allgemeinen mit dem vorigen übereinstimmend, nur dass die übrig bleibende Kohle ein geschmolzenes Aussehen hat, da letztere Körper, bevor sie sich zersetzen, schmelzen. In grösserer Menge kann man die Kohle darstellen, wenn die organischen Substanzen in bedeckten Porzellantiegeln oder Thontiegeln, überhaupt in geschlossenen Räumen erhitzt werden.

Versuch. Man erhitze in einem Probirröhrchen Quecksilberoxyd bis zur dunklen Rothglühhitze; das rothe Pulver wird zunächst schwarz; bei weiterem Erhitzen bildet sich an dem kalten Theile der Röhre ein metallisch glänzender Spiegel; schiebt man jetzt in die Röhre einen

glimmenden Holzspahn ein, so wird das Glimmen lebhafter, oder es entzünden sich die aus dem Spahne entweichenden Gase zu einer Flamme. Das Gas, welches sich aus dem Quecksilberoxyd ausgeschieden hat und die lebhaftere Verbrennung des Spahnes befördert, wird Sauerstoffgas genannt, und ist, wie die Kohle, ein Körper, der bis jetzt nicht in Bestandtheile verschiedener Qualität zerlegt worden ist, also ein einfacher Stoff. Der Stoff, aus welchem der metallglänzende Spiegel besteht, ist ebenfalls ein einfacher Stoff, nämlich Quecksilber. Das rothe Quecksilberoxyd dagegen ist ein zusammengesetzter Körper, nämlich eine Verbindung von Quecksilber mit Sauerstoff. Da das rothe Quecksilberoxyd beim Erhitzen eine schwarze Farbe annimmt, welche beim Abkühlen wieder in die rothe Farbe übergeht, so ist der schwarze Körper nicht in Bezug auf Zusammensetzung von dem rothen unterschieden, sondern beide sind nur Modificationen von einander, welche sich nur durch physikalische Merkmale (hier durch die Farbe) von einander unterscheiden. Eine solche Farbenänderung zeigen auch andere Körper beim Erhitzen, z. B. auch die rothe Mennige.

Versuch. Wenn man einige Stückchen Zink in einer offenen Schale mit Salzsäure überschüttet, so entsteht unter Aufbrausen der Flüssigkeit ein farbloses Gas. Dieses Gas ist Wasserstoffgas; da dasselbe bisher nicht in verschiedene Stoffe zerlegt worden ist, so ist das Wasserstoffgas ein einfacher Stoff. Auch das Zink ist ein einfacher Stoff. An der Stelle des entweichenden Wasserstoffs wird das Zink in die Flüssigkeit aufgenommen. Die Salzsäure besteht aus einer Verbindung des einfachen Stoffes Chlor mit Wasserstoff, welche in Wasser aufgelöst ist; nachdem das Aufbrausen aufgehört hat, besteht die Flüssigkeit aus einer Verbindung von Chlor mit Zink, welche, wie früher der Chlorwasserstoff, in Wasser aufgelöst ist.

Versuch. Wenn man in dem vorigen Versuche über das unter Aufbrausen entweichende Wasserstoffgas einen brennenden Spahn hält, so verbrennt das Gas unter Verpuffung. Hierbei verbindet sich das Wasserstoffgas mit dem Sauerstoff, welcher in der atmosphärischen Luft enthalten ist, zu Wasserdampf. Das Wasser ist also eine Verbindung von Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas. — Sobald man den letzten Versuch ausführen will, darf man das Zink nicht in einem Gefässe, welches eine enge Oeffnung hat, mit Salzsäure überschütten, und hierauf das entweichende Wasserstoffgas anzünden, weil sonst die Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgase innerhalb des Gefässes vor sich geht und das Gefäss leicht in Folge der plötzlichen Ausdehnung des Gases zertrümmert werden könnte. Hält man den brennenden Spahn an das aus der Flasche entweichende Gas, nachdem die Gasentwickelung längere Zeit stattgefunden hat und die atmosphärische Luft aus dem Gefässe herausgetrieben ist, so kann die Entzündung ohne Gefahr ausgeführt werden.

Die vorhergehenden Versuche ergeben, 1) dass die Körper in chemischer Beziehung in einfache und zusammengesetzte Körper eingetheilt werden können, 2) dass die Bestandtheile eines Körpers sowohl von einander als auch von den zusammengesetzten Körpern bedeutend verschieden sind. So ist Kohle wesentlich verschieden von Holz; Quecksilber unterscheidet sich wesentlich von Sauerstoff, und beide haben ganz andere Eigenschaften als Quecksilberoxyd; Wasserstoff und Sauerstoff sind unter sich bedeutend unähnlich, und beide sind in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden von Wasser.

I. Uebersicht der einfachen Körper.

Die Zahl der einfachen Körper, welche bis jetzt entdeckt worden sind, beträgt 63. Es ist jedoch möglich, dass diese Zahl sich durch fernere Untersuchungen vergrössere oder verkleinere, sobald z. B. Naturkörper, besonders Mineralien, gefunden werden sollten, in welchen bisher noch nicht bekannte einfache Stoffe enthalten sind, oder sobald es sich herausstellen sollte, dass Körper, die man bisher für einfach hielt, aus zwei oder mehreren einfachen Stoffen bestehen. Die 63 einfachen Stoffe kann man nach physikalischen oder äusseren Merkmalen, welche zum Theil zu den chemischen oder inneren Merkmalen in Beziehung stehen, in zwei Abtheilungen theilen: Metalle und Nichtmetalle.

A. Die Metalle.

Unter Metallen versteht man solche einfache Stoffe, welche einen eigenthümlichen sogenannten metallischen Glanz besitzen, undurchsichtig sind und die Wärme sowie die Elektricität gut leiten.

Das Eigenthümliche des metallischen Glanzes lässt sich nicht wohl beschreiben, ebenso wenig wie sich ein eigenthümlicher Geruch oder Geschmack beschreiben lässt; er ist aber stets mit Undurchsichtigkeit vereinigt und häufig von grosser Stärke; daher wendet man die Metalle zu Spiegeln und zu Gegenständen des Schmucks häufig an; auch bei den gewöhnlichen Glasspiegeln ist das Wesentliche die metallische Belegung auf der Rückseite des Glases. Andere Arten des Glanzes sind z. B. Glasglanz, Fettglanz, Seidenglanz, Perlmutterglanz; die beiden letzteren Arten des Glanzes sind von dem Gefüge der Körper, an welchen sie sich zeigen, abhängig, jenachdem diese aus parallelen Fasern oder aus parallelen Schichten bestehen.

Wegen der Eigenschaft die Wärme gut zu leiten vermag man schon durch das Gefühl die Metalle von anderen Körpern zu unterscheiden,

wenigstens in den Fällen, dass die Temperatur der zu prüfenden Körper von der Temperatur der Oberfläche der Hand einigermaassen abweicht. Berührt man nämlich mit der Hand einen Körper, so sucht sich die Temperatur der Hand und die des berührten Körpers auszugleichen; ist nun der letztere ein Metall und kälter als die Hand, so erhält die berührte Stelle im ersten Momente von der Hand Wärme, leitet sie aber sogleich durch einen grossen Theil der Masse hindurch, so dass die berührte Stelle nur schwierig erwärmt wird und daher der Hand mehr und mehr Wärme entzieht, wodurch in der Hand das Gefühl der Kälte erzeugt wird. Ist das berührte Metall dagegen wärmer als die Hand, so fühlt es sich wärmer an als andere Körper, welche dieselbe Temperatur besitzen, weil die Wärme, welche durch die Hand von der berührten Stelle des Metalls weggenommen wird, sogleich durch die Wärme der benachbarten Theile ersetzt wird. In Bezug auf Wärmeleitung steht von den bekannteren Metallen Silber am höchsten, Wismuth am tiefsten; die Reihenfolge derselben ist: Silber, Kupfer, Gold, Zink, Zinn, Eisen, Blei, Platin, Wismuth.

In Bezug auf das Vermögen der Elektricitätsleitung stehen die genannten Metalle beinahe in derselben Reihenfolge.

Während der eigenthümliche Glanz, Undurchsichtigkeit und die Fähigkeit Wärme und Elektricität gut zu leiten allen Metallen eigenthümlich sind und daher den Begriff der Metalle ausmachen, kommen andere Eigenschaften den verschiedenen Metallen in höchst verschiedenen Graden zu.

Zunächst ist das specifische Gewicht oder das Volumgewicht der Metalle sehr verschieden und keineswegs stets ein sehr hohes; letzteres findet sich vorzugsweise bei den im gemeinen Leben gebrauchten Metallen, und daher ist die Ansicht sehr verbreitet, dass man die Metalle an ihrem hohen specifischen Gewichte erkennen kann. Während das specifische Gewicht von Platin 22·1 ist, also während ein Cubikcentimeter Platin 22·1 mal so schwer ist als ein Cubikcentimeter Wasser, wiegt 1 cbcm Kalium nur 0·9 g, und ist also — da ein Cubikcentimeter Wasser 1 g wiegt — leichter als Wasser. Die specifischen Gewichte der bekannteren Metalle sind, wenn Wasser als Einheit genommen wird, folgende:

Platin, gemünzt	22·100	Schmiedeeisen	7·788
„ gegossen	20·857	Gusseisen	7·207
Gold, gemünzt	19·325	Zink, gehämmert	7·861
„ gegossen	19·253	„ gegossen	7·213
Quecksilber	13·598	Zinn, gewalzt	7·475
Blei	11·352	„ gegossen	7·291
Silber, gehämmert	10·511	Chrom	5·900
„ gegossen	10·474	Aluminium	2·560
Kupfer, gehämmert	9·000	Magnesium	1·743
„ gegossen	8·788	Natrium	0·972
Stahl, geschmiedet	7·816	Kalium	0·865

Ebenso zeigen sich die Metalle in Bezug auf den Wärmegrad, in welchem sie vom starren Aggregatzustande in den flüssigen übergehen, sehr verschieden: während Quecksilber bei — 39° vom starren Zustande in den flüssigen übergeht, ist Platin erst bei 1950° schmelzbar; die Schmelzbarkeit der bekannteren Metalle ist folgende:

Quecksilber . . .	— 39°	Zink . . .	+ 360
Kalium	+ 58	Silber . . .	1000
Natrium	90	Gusseisen .	1200
Zinn	230	Gold . . .	1250
Wismuth	256	Stahl . . .	1350
Blei	334	Schmiedeeisen	1500
		Platin . . .	1950

Die meisten Metalle gehen erst bei den höchsten Wärmegraden in den gasförmigen Zustand über, oder sind bis jetzt noch gar nicht in diesen Zustand übergeführt worden; am leichtesten destillirbar sind Quecksilber, Zink, Cadmium, Kalium. Quecksilber siedet bei 350°, Zink bei 1040°.

Auch die Härte der Metalle ist sehr verschieden; während Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur sogar flüssig ist, Kalium und Natrium so weich sind, dass sie sich sogar zwischen den Fingern kneten lassen, und das Blei sich sehr leicht mit dem Fingernagel ritzen lässt, kann das Eisen als Stahl die Härte des Quarzes annehmen.

Die Metalle sind zum grössten Theil geschmeidig; spröde ist von den bekannteren Metallen namentlich Wismuth und Antimon. Zink ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei Wärmegraden, welche an die Glühhitze angrenzen, ziemlich spröde; bis 110° erwärmt wird es jedoch geschmeidig und lässt sich bei dieser Temperatur walzen und zu Draht ausziehen. Gold und Silber zeichnen sich vor allen anderen durch Geschmeidigkeit aus.

Die Farbe der Metalle ist nicht sehr mannigfaltig; die meisten sind weiss bis grau; einige wenige sind gelb, namentlich Gold, in geringerem Grade auch Calcium und Strontium, Kupfer zeichnet sich durch die rothe Farbe aus.

Von den Metallen kommen nur wenige in der Natur frei, d. h. ohne Verbindung mit anderen Stoffen, vor: Gold, Platin (auch die dem Platin ähnlichen Metalle Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium), Silber, Quecksilber, Kupfer, Eisen (nur als Meteoreisen) und Wismuth; alle übrigen Metalle finden sich in der Natur nur in chemischer Verbindung mit anderen Stoffen.

B. Die Nichtmetalle.

Von den 15 Nichtmetallen sind 3 permanent gasförmig (d. h. es ist noch nicht gelungen, sie in den flüssigen oder starren Aggregat-

zustand überzuführen), nämlich Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff; permanent fest ist Kohlenstoff, vielleicht auch Bor, während Silicium in den höchsten Hitzegraden schmilzt; Fluor ist wahrscheinlich ein Gas, doch fast gar nicht bekannt, da es sehr leicht auf das Material der Gefässe, in welchen es dargestellt wird, chemisch einwirkt; die übrigen Nichtmetalle existiren in mehr als einem Aggregatzustande, nämlich: Chlor, Brom, Jod, — Schwefel, Selen, Tellur — Phosphor, Arsen.

Versuch. Wenn man in einer Probirröhre ein Stück Phosphor unter Wasser erhitzt, so schmilzt er bei 44°, worauf man das Wasser weiter erhitzen kann, ohne dass der Phosphor eine Veränderung erleidet.

Versuch. Wird Phosphor in der gewöhnlichen atmosphärischen Luft auf irgend eine Weise (durch Reiben, oder Erwärmen der Unterlage, oder durch unmittelbare Berührung mit heissen Körpern) bis 60° erwärmt, so brennt er mit lebhafter weisser Flamme unter Entwickelung eines weissen Rauches. Liegt Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur an der atmosphärischen Luft, so bildet sich in der Umgebung des Phosphors und vom Phosphor ausgehend ein weisser schwerer Rauch.

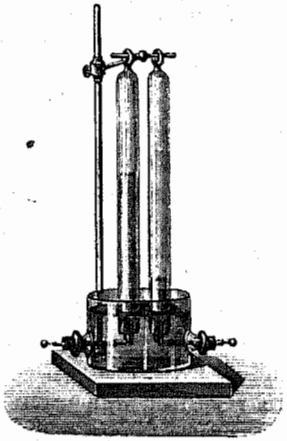
Versuch. In eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche werfe man ein Stückchen Phosphor, verschliesse den Hals mit Blase oder mit einem Korke und erwärme die Flasche gelinde; der Phosphor wird sich entzünden und mit lebhafter Flamme und unter Entwickelung eines weissen Rauches brennen; sobald das Stück Phosphor nicht übermässig klein ist, wird die Flamme verlöschen ehe der Phosphor gänzlich verbrannt ist. Nachdem der Rauch sich an der Wandung der Flasche abgesetzt hat und die Temperatur der Flasche wiederum die frühere geworden ist, hält man den Hals der Flasche unter Wasser oder Quecksilber und löst den Verschluss; alsbald steigt die Flüssigkeit in das Innere der Flasche und füllt einen Theil derselben aus. Kehrt man nun die Flasche um, während man ihre Mündung wiederum verschliesst, öffnet sie sodann wieder und führt in das Innere derselben einen brennenden Spahn, so verlischt derselbe augenblicklich. Vergleicht man nun das Volumen der aus der Flasche verschwundenen Luft, welches gleich ist dem Volumen der eingedrungenen Flüssigkeit, mit dem Rauminhalt der ganzen Flasche, d. h. mit dem Volumen der atmosphärischen Luft, welche im Anfange die Flasche ausfüllte, so findet man, dass ungefähr $^1/_5$ der Luft verschwunden ist. Da nun mit dem Volumen auch die Eigenschaften der Luft verändert worden sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass diese beiden Veränderungen in einem causalen Zusammenhange stehen. Genaue Untersuchungen haben nachgewiesen, dass die atmosphärische Luft wesentlich ein Gemenge von zwei verschiedenen Gasarten ist, nämlich von $^4/_5$ Volumen Stickstoff, einem Gase, welches das Verbrennen von Phosphor oder Holz nicht unterhält, und $^1/_5$ Volumen Sauerstoff, welcher das Verbrennen dieser Körper unterhält. Der in der Umgebung des Phosphors erscheinende weisse Rauch ist eine Verbindung

von Phosphor mit Sauerstoff. Letzterer war im unverbundenen Zustande ein Gas, hat sich aber mit dem Phosphor zu einem starren Körper verbunden und hat sein Volumen dadurch ungemein verringert.

Versuch. Anstatt den Sauerstoff der atmosphärischen Luft durch Phosphor bei höherer Temperatur zu entziehen, kann man dasselbe Resultat auch bei gewöhnlicher Temperatur erzielen, wenn man in eine nicht zu enge an dem einen Ende geschlossene Glasröhre ein Stückchen Phosphor ungefähr bis über die Mitte einschiebt und dieselbe in schräger Lage mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit der Oeffnung unter Wasser liegen lässt; das Wasser steigt allmählich in die Röhre und füllt $^1/_5$ des Raumes aus.

Versuch. Wenn man von einer aus mehreren Zellen bestehenden galvanischen Kette die Polardrähte, deren Enden aus Platinplatten bestehen, in angesäuertes Wasser leitet, so entstehen an beiden Polen Gasblasen. Hält man über die Pole zwei mit Wasser gefüllte Gläser, so dass die Mündung derselben unter der Flüssigkeit steht, so steigen die Blasen in die Gläser, indem sie aus denselben das Wasser verdrängen. Beide Gase sind farblos, geruchlos und geschmacklos, zeigen aber sonst sehr verschiedene Eigenschaften. Im Besonderen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen einen brennenden Spahn. Hält man in das eine einen glimmenden Spahn, so verbrennt derselbe unter Erscheinung einer lebhaften Flamme, das Gas aber selbst brennt nicht. Hält man in das andere Gas einen brennenden Spahn, so entzündet sich der Theil desselben, welcher mit der atmosphärischen Luft in Berührung steht, unter Erscheinung einer mattblauen Flamme; der von der Berührung mit atmosphärischer Luft ausgeschlossene Theil des Gases brennt aber nicht, vielmehr verlischt der Spahn in dem Gase. Bei dem letzteren Versuche ist das Glas mit dem offenen Ende nach unten zu halten. Dasjenige Gas, welches den glimmenden Spahn entzündet, ist Sauerstoffgas; dasjenige Gas dagegen, welches sich mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft entzündet, ist Wasserstoffgas. Das Sauerstoffgas erscheint an dem positiven Pole, das Wasserstoffgas an dem negativen Pole der galvanischen Kette. Durch den galvanischen Strom ist das Wasser in seine Bestandtheile, Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, zerlegt.

Fig. 1.



Das Wasserstoffgas ist der leichteste von allen Körpern. Es

ist ungefähr 14 mal leichter als atmosphärische Luft. Ein Cubikdecimeter oder ein Liter Wasserstoffgas wiegt bei 0^0 und 76 Centimeter Barometerstand 0·0896 g = 1 Krith. Da nun 1 l Wasser 1000 g = 1 Kg wiegt, so verhält sich das Gewicht des Wasserstoffs zu dem des flüssigen Wassers wie 0·0896 : 1000 = 1 : 11161; hiernach wiegt 1 Volumen Wasser soviel als 11161 Volumen Wasserstoff.

Wird das Gewicht eines Volumens Wasserstoff als Einheit angenommen, so ist das Volumgewicht des Sauerstoffs 16 und das Volumgewicht des Stickstoffs 14.

Versuch. Die Kohle, welche durch den ersten Versuch (S. 3) durch Erhitzen von Holz erhalten wurde, bleibt in verschlossenen Gefässen, zu welchen der Sauerstoff der atmosphärischen Luft keinen Zutritt hat, auch in der stärksten Glühhitze unverändert; sie lässt sich also weder in den flüssigen noch in den gasförmigen Aggregatzustand überführen; sie ist also permanent fest. Wenn dagegen ein Stück Kohle in der atmosphärischen Luft geglüht wird, so wird es allmählich kleiner, bis zuletzt nur eine sehr geringe Menge Asche zurückbleibt. Diese Asche besteht aus den durch die Erhitzung und Verbrennung umgeänderten salzartigen Körpern, welche im Holze der Pflanzen enthalten sind. Das Verschwinden der Kohle beim Glühen in der atmosphärischen Luft beruht darin, dass der Sauerstoff der Luft sich mit ihr verbindet und einen gasförmigen Körper erzeugt, welcher Kohlensäureanhydrit oder gewöhnlich kürzer Kohlensäure genannt wird.

Dieselbe Verbindung (Kohlensäureanhydrit), welche sich beim Verbrennen der aus organischen Körpern dargestellten Kohle bildet, entsteht auch, wenn Graphit (Reissblei oder Bleistiftmasse), oder Diamant in Sauerstoffgas geglüht wird. Wenn nun Kohlensäureanhydrit über erhitztes Kalium geleitet wird, so entzieht das Kalium dem genannten Gase den Sauerstoff und es bleibt fein vertheilte schwarze Kohle zurück. Da nun dasselbe Resultat erscheint, gleichgültig ob man Kohle oder Diamant oder Graphit in Sauerstoffgas verbrannt hat, so folgt daraus, dass Diamant, Graphit und organische Kohle nur Modificationen desselben einfachen Stoffes, nämlich des Kohlenstoffs, sind; alle drei Modificationen sind also in chemischer Beziehung dasselbe, wie verschieden auch ihre physikalischen Eigenschaften sein mögen. Während der Diamant die höchste Härte besitzt, im reinen Zustande farblos und durchsichtig ist und deutliche Krystalle des regulären Systems zeigt, ist der Graphit sehr weich, grauschwarz, halbmetallisch-glänzend, undurchsichtig und krystallisirt im hexagonalen Systeme; die Kohle dagegen ist amorph, d. h. zeigt keine Krystalle, ist schwarz, undurchsichtig, ohne metallischen Glanz, mehr oder weniger hart; auch das specifische Gewicht der drei Modificationen ist sehr verschieden: Diamant 3·5, Graphit 2, amorphe Kohle 1·4 bis 1·7.

Versuch. Wenn man Braunstein (eine Verbindung des Metalles Mangan mit Sauerstoff) mit Salzsäure (Chlorwasserstoff in Wasser gelöst)

in einer Probirröhre gelinde erwärmt, so bemerkt man bald Entwickelung eines grünlichen Gases von ungemein erstickendem Geruch. Dieses Gas ist Chlor. Es unterscheidet sich ausserdem von den früher erwähnten Gasen durch die Eigenschaft, organische Farbstoffe durch seine chemische Einwirkung zu zersetzen und sie in farblose Stoffe zu verwandeln. Hält man in das Probirröhrchen ein Stückchen Lackmuspapier, so wird dasselbe gebleicht. Ein Liter oder ein Cubikdecimeter Chlorgas wiegt 35·5 mal soviel als dasselbe Volumen Wasserstoffgas, d. h. da ein Volumen Wasserstoffgas 1 Krith = 0·0896 g wiegt, so ist das Gewicht eines Liters Chlorgas 35·5 Krith oder 3·18 g; da ein Liter atmosphärische Luft 14·4 Krith wiegt, so ist das Chlor ungefähr $2^1/_2$ mal so schwer als atmosphärische Luft. Der bei der Darstellung des Chlors stattfindende chemische Process wird später genau erklärt werden; vorläufig möge es hinreichen zu erwähnen, dass der Sauerstoff des Braunsteins sich mit dem Wasserstoff der Salzsäure verbindet, während ein Theil des aus der Salzsäure ausgeschiedenen Chlors sich mit dem Metalle Mangan verbindet, ein anderer Theil dagegen frei wird.

Versuch. Das Jod ist unter gewöhnlichen Umständen ein fester Körper von graphitähnlichem Aussehen und deutlich krystallinischem Gefüge. Wenn man eine kleine Menge Jod in einer Probirröhre erhitzt, so verwandelt es sich in einen violetten Dampf, welcher sich in dem kalten Theile der Röhre zu kleinen Krystallen verdichtet. Setzt man hierzu etwas Quecksilber, so verbindet sich das Jod mit demselben zu einem Körper, der leicht in den gasförmigen Zustand übergeht und sich an dem kälteren Theile der Röhre als rothes krystallinisches Pulver ansetzt; dieser Körper hat an einigen Stellen eine gelbe Farbe, und ist als solcher eine blosse Modification des rothen Körpers; die gelbe Modification geht bei gewöhnlicher Temperatur durch geringe Veranlassungen, z. B. durch Ritzen oder Erschütterung, in die rothe Modification über. Das Jod hat, wie das Chlor, ein grosses Bestreben sich mit Metallen zu verbinden.

Versuch. Wenn Schwefel in einer Porzellanschale erhitzt wird, so wird er bei 111° dünnflüssig und zeigt eine hellbraungelbe Farbe. Zieht man jetzt die Lampe zurück und lässt die Flüssigkeit abkühlen, so geht sie von der Oberfläche und vom Rande des Gefässes aus in den krystallinischen Zustand über; giesst man nun, ehe die Flüssigkeit vollständig erstarrt ist, den Rest der Flüssigkeit aus, so findet man die erstarrte Masse in Form von feinen Nadeln, welche einseitig schief rhombische Säulen darstellen. Diese Krystalle sind anfangs durchsichtig und von bräunlich gelber Farbe; nach einiger Zeit, ungefähr nach einem Tage, verlieren sie ihre Durchsichtigkeit und nehmen eine hellgelbe Farbe an, indem die einzelnen Theile in eine Modification übergehen, welche dem Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur zukommt.

Versuch. Die letztgenannte der gewöhnlichen Temperatur zukommende krystallinische Modification des Schwefels kann man erhalten,

wenn man Schwefel in Schwefelkohlenstoff auflöst und bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam verdampfen lässt. Der Schwefel erscheint dann in gerad rhombischen durchsichtigen Pyramiden, und behält seine Eigenschaften bei der gewöhnlichen Temperatur, bei welcher er entstanden ist, fortwährend bei.

Versuch. Wenn man Schwefel in einer etwas weiten Probirröhre über den Schmelzpunkt (111°) erhitzt, so verliert er die hellgelbe Farbe und den dünnflüssigen Zustand und wird bei 250° dunkelbraun und ganz zäh; wird diese Masse noch weiter erhitzt, so wird sie unter Beibehaltung ihrer braunen Farbe wieder dünnflüssiger und siedet bei 440°, indem sie sich in ein braungelbes Gas verwandelt. Schüttet man die braune Flüssigkeit in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser, so verwandelt sie sich in eine gummiähnliche, fadenziehende, elastische Masse, welche nach einem oder einigen Tagen wieder in die gewöhnliche Modification des Schwefels übergeht. Diese gummiähnliche Modification des Schwefels wird, weil sie gestaltlos oder unkrystallinisch ist, amorpher Schwefel genannt.

Versuch. Wenn Schwefel bei Luftzutritt bis 260° erhitzt wird, so verbrennt er mit schwach leuchtender blauer Flamme; es erscheint dabei kein Rauch, weil der Körper, welcher durch die Verbindung von Sauerstoff mit Schwefel entsteht, ebenso wie das durch Verbrennen von Kohle entstehende Kohlensäureanhydrit, bei der hohen Temperatur ein Gas, und nicht wie dies in Betreff des Phosphors der Fall ist, ein fester Körper ist. Das durch die Verbrennung von Schwefel entstehende Gas hat erstickende Wirkung und führt den Namen Schwefligsäureanhydrit oder gewöhnlich abgekürzt Schweflige Säure.

Versuch. Das Arsen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester, sehr spröder, stahlgrauer Körper. Bringt man in eine enge an dem einen Ende geschlossene Glasröhre ein kleines Körnchen Arsen und erhitzt dasselbe mit einer Lampe, so verdampft es ohne vorher zu schmelzen und setzt sich an dem kälteren Theile der Röhre als ein schwarzer glänzender Spiegel an; der Dampf des Arsens ist von knoblauchähnlichem Geruch.

II.

Uebersicht der Gesetze betreffend die Quantitätsverhältnisse der einfachen Stoffe in den chemischen Verbindungen.

1. Die Gewichtsverhältnisse der einfachen Stoffe in den chemischen Verbindungen.

Versuch. Wenn der S. 3 angeführte Versuch, die Erhitzung des Quecksilberoxyds, mit der gehörigen Sorgfalt ausgeführt und namentlich die Wägung der leeren Röhre, sodann die Wägung der Röhre mit dem Quecksilberoxyd vor dem Versuche und endlich die Wägung der Röhre mit dem Quecksilber nach dem Versuche genau vorgenommen wird, so ergiebt sich, dass z. B. beim Erhitzen von 5 g Quecksilberoxyd 4·63 g Quecksilber übrig blieben und dass daher 0·37 g Sauerstoff frei geworden sind; es verbindet sich daher der Sauerstoff mit dem Quecksilber in dem Gewichtsverhältniss von 0·37 : 4·63 = 100 : 1250.

Versuch. Wenn man Blei in einer flachen Porzellanschale an der atmosphärischen Luft erhitzt, so schmilzt es und überzieht sich dabei mit einem grauen Häutchen; wird letzteres von der Oberfläche entfernt, so stellt sich von Neuem das Häutchen her, u. s. w. Setzt man das Erhitzen fort, so verwandelt sich das Blei nach und nach in eine gelbe geschmolzene Masse, welche aus Blei und Sauerstoff besteht und Bleioxyd genannt wird. Bei sorgfältig ausgeführter Wägung der Schale, des Bleies, und der Schale mit dem Bleioxyd, und bei Vermeidung aller störenden Einflüsse findet man, dass z. B. 10 g Blei sich in 10·7 g Bleioxyd verwandeln, so dass also der Sauerstoff sich mit dem Blei in dem Gewichtsverhältniss von 0·77 : 10 = 100 : 1293 verbunden hat.

Versuch. Wenn man fein vertheiltes Kupfer, am besten dasjenige Kupfer, welches durch schwaches Glühen von Kupferoxyd mit Kohle erhalten wird, an der atmosphärischen Luft glüht, so verbindet sich das Kupfer mit dem Sauerstoff der Luft und verwandelt sich in Kupferoxyd. Man kann leicht beide Versuche mit sicherem Resultat in folgender Weise ausführen:

a) Käufliches Kupferoxyd, eine Verbindung von Kupfer mit Sauerstoff, wird mässig erhitzt, um die Feuchtigkeit zu vertreiben; hierauf reibe man 5 g hiervon mit 0·38 g gut ausgeglühter Kohle in einer Reibschale möglichst fein, mische sie sorgfältig mit einander und schütte

das Gemenge in ein vorher abgewogenes Probirröhrchen. Nachdem man mit der Lampe einige Zeit erhitzt hat, wird man bemerken, dass ein in die Röhre gehaltener brennender Holzspahn augenblicklich verlöscht — eine Erscheinung, welche durch die Bildung von Kohlensäureanhydrit (Kohlenstoff und Sauerstoff) hervorgerufen wird — und dass das schwarze Pulver eine rothe Farbe angenommen hat. Dieses rothe Pulver ist gediegenes Kupfer; der fehlende Metallglanz erscheint, sobald das Pulver mit einem Stahl auf einer harten Unterlage geglättet wird. Durch Wägung findet man, dass aus 5 g Kupferoxyd 3·992 g Kupfer geworden ist; also stellt sich heraus, dass 1·008 g Sauerstoff sich mit 3·992 g Kupfer verbinden. Ferner findet die Proportion statt 1·008 : 3·992 = 100 : 396·2.

b) Nimmt man von diesem feinvertheilten Kupfer z. B. 3 g und erhitzt es in einer flachen Porcellanschale an der atmosphärischen Luft, so nimmt es allmählich eine schwarze Farbe an und verwandelt sich in Kupferoxyd. Durch Wägung findet man, dass die 3 g Kupfer sich in 3·756 Kupferoxyd verwandelt haben, dass also 0·756 Gewichtstheile Sauerstoff sich mit 3 Gewichtstheilen Kupfer verbinden; da nun 0·756 : 3 = 100 : 396·2 ist, so stimmt das Resultat mit dem zuletzt gefundenen überein.

Wenn die Resultate der mit Quecksilber, Blei und Kupfer in Bezug auf Sauerstoff angestellten Versuche mit einander verglichen werden, so stellt sich heraus, dass

A.	100 Gewthle.	Sauerstoff	sich	verbinden	mit	1250	Gewthln.	Quecksilber,
	„	„	„	„	„	1293·4	„	Blei,
	„	„	„	„	„	396·2	„	Kupfer,

dass also 1250 Gewthle. Quecksilber mit 1293·4 Gewthln. Blei und 396·2 Gewthln. Kupfer in Bezug auf Sättigung von Sauerstoff gleichgeltend oder äquivalent sind.

Versuch. Man erhitze Schwefel bis zum Sieden in einer Probirröhre, setze hierauf Blei hinzu und erhitze weiter; das Blei erglüht in dem Schwefeldampf und verwandelt sich in eine pulverisirbare bleigraue Masse. Wenn man 5 g Blei angewandt hat, so ist das Gewicht der entstandenen Verbindung 5·77; es haben sich also 0·77 Gewthle. Schwefel mit 5 g Blei, oder 100 Gewthle. Schwefel mit 646·7 Gewthln. Blei verbunden.

Versuch. Wenn man Schwefel und Quecksilber in einem Probirröhrchen erhitzt, so verbinden sich beide Stoffe zu einem schwarzen Körper, welcher durch Sublimation, nachdem der überschüssige Schwefel oder das überschüssige Quecksilber durch vorsichtiges Verdampfen entfernt worden ist, als dunkelrothe krystallinische Masse von rothem Strich erhalten werden kann. Wird der Versuch mit der gehörigen Sorgfalt ausgeführt und die Wägung genau vorgenommen, so findet man, dass 5 Gewthle. Quecksilber

sich mit 0·8 Gewthln. Schwefel verbinden, oder dass 100 Gewthle. Schwefel sich mit 625 Gewthln. Quecksilber zu 725 Gewthln. Schwefelquecksilber verbinden.

Versuch. Wenn Schwefel bis zum Sieden in einer Probirröhre erhitzt wird, und sobald die Röhre mit Schwefeldampf erfüllt ist, dünnes Kupferblech, das am besten vorher erwärmt ist, eingetragen wird, so verbinden sich die beiden Körper unter Erglühen mit einander zu einer graublauen pulverisirbaren Masse. Bei Anwendung von 4 g Kupfer erhält man 5·008 g Schwefelkupfer, so dass sich also 1·008 Gewthle. Schwefel mit 4 Gewthln. Kupfer, oder 100 Gewthln. Schwefel mit 396·2 Gewthln. Kupfer verbunden haben.

Wenn man die Resultate der mit Blei, Quecksilber und Kupfer in Bezug auf Schwefel angestellten Versuche mit einander vergleicht, so stellt sich heraus, dass

B. 100 Gewthle.	Schwefel	sich	verbinden	mit	625·0	Gewthln.	Quecksilber,
„	„	„	„	„	„	646·7	„	Blei,
„	„	„	„	„	„	396·2	„	Kupfer,

dass also 625·0 Gewthle. Quecksilber mit 646·7 Gewthln. Blei und 396·2 Gewthln. Kupfer in Bezug auf Sättigung von Schwefel gleichgeltend oder äquivalent sind.

Vergleicht man nun die unter A. als Sättigungsmengen der Metalle Quecksilber, Blei und Kupfer in Bezug auf Sauerstoff gefundenen Gewichte mit den unter B. in Bezug auf Schwefel gefundenen Gewichten, so ist auffällig, dass die für Quecksilber und Blei gefundenen Zahlen der Schwefelreihe in demselben Verhältniss stehen wie die für dieselben Metalle gefundenen Zahlen der Sauerstoffreihe, und dass man die ersteren auf die letzteren zurückführen kann, wenn man die Zahlen der Schwefelreihe mit 2 multiplicirt. Man erhält also für die Reihe B.:

C. 200 Gewthle.	Schwefel	verbinden	sich	mit	1250	Gewthln.	Quecksilber,
„	„	„	„	„	„	1293·4	„	Blei,
„	„	„	„	„	2 mal	396·2	„	Kupfer.

Es ist demnach 1) das Verhältniss der Sättigungsmengen von Quecksilber und Blei dasselbe, gleichgültig ob sie sich mit Sauerstoff oder mit Schwefel verbinden.

Da ferner	1250	Gewthle.	Quecksilber	sich	mit	100	Gewthln.	Sauerstoff,
und	„	„	„	„	„	200	„	Schwefel,
und ebenso	1293·4	„	Blei	„	„	100	„	Sauerstoff,
und	„	„	„	„	„	200	„	Schwefel

verbinden, so ist 2) das Verhältniss der Sättigungsmengen von Sauerstoff und Schwefel dasselbe, gleichgültig ob sie sich mit Quecksilber oder Blei verbinden.

Die als Verbindungsgewichte des Kupfers der Reihe A. und C. gefundenen Zahlen stimmen zwar nicht überein und scheinen daher dem für die beiden anderen Metalle gefundenen Gesetze zu widersprechen; jedoch muss es auffallen, dass die in der Schwefelreihe für Kupfer gefundene Zahl gerade 2 mal so gross ist, als erwartet wurde. Da sich nun aber in der Natur wirklich ein Mineral vorfindet, in welchem im Verhältniss zu 200 Gewthln. Schwefel 396·2 Gewthle. Kupfer enthalten sind — ein Körper, der auch auf künstlichem Wege dargestellt werden kann —, so beziehen sich die unter C. 1) und 2) aufgestellten Gesetze auch auf das Kupfer. Ausser den mit Sauerstoff, Schwefel, Quecksilber, Blei und Kupfer angestellten Versuchen beweisen aber noch unzählige mit anderen Körpern angestellte Experimente und Berechnungen den wichtigen Satz:

Den einfachen Körpern kommen Zahlen zu, welche im Verhältniss zu einander das Verhältniss der Gewichte ausdrücken, in welchem sie sich mit einander verbinden oder sich in ihren Verbindungen vertreten. Diese Zahlen heissen Aequivalente.

Versuch. Wenn man 5 g schwarzes Kupferoxyd mit 3·992 g feinvertheiltem Kupfer bei Abschluss der atmosphärischen Luft glüht, so erhält man 9 g eines rothen Pulvers, Kupferoxydul genannt, welches im Verhältniss zu dem Gewicht des Sauerstoffs ein doppelt so grosses Gewicht Kupfer enthält als das Kupferoxyd.

Nach früheren Berechnungen sind 5 g Kupferoxyd in 3·992 g Kupfer enthalten, oder mit 1·008 g Sauerstoff sind 3·992 g Kupfer verbunden, in dem Kupferoxydul aber ist dieselbe Gewichtsmenge Sauerstoff mit der doppelten Gewichtsmenge Kupfer verbunden, also mit 1·008 g Sauerstoff 2 mal 3·992 g = 7·984 g Kupfer; daher verbinden sich 100 g Sauerstoff sowohl mit 396·2 als auch mit 2 × 396·2 Gewthln. Kupfer, entsprechend der früher gemachten Erfahrung, dass sich 200 g Schwefel sowohl mit 396·2 als auch mit 2 × 396·2 g Kupfer verbinden. Untersuchungen, welche ausserdem an vielen anderen Körpern angestellt sind, haben das Gesetz ergeben:

Die chemischen Stoffe verbinden oder vertreten sich gegenseitig nicht nur in einem einzigen Gewichtsverhältnisse, also ein Aequivalent mit 1 Aequivalent, sondern es gehen auch ein oder mehrere Aequivalente des einen Stoffes mit mehreren Aequivalenten des anderen Stoffes Verbindungen ein; die Anzahl dieser Aequivalente ist aber nicht jede mögliche, sondern es sind die einfachen ganzen Zahlen, welche namentlich in folgende Verhältnisse treten: 1 : 2, 2 : 3, 2 : 5, 1 : 4. Man nennt dies Gesetz das Gesetz der multiplen Proportionen.

Aus dem Versuche, welcher die Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile zum Gegenstand hatte, ging hervor, dass im Wasser

Wasserstoff und Sauerstoff mit einander verbunden sind; genaue Wägungen haben nun ergeben, dass sich 100 Gewthle. Sauerstoff mit 12·5 Gewthln. Wasserstoff verbinden; das Aequivalent des Wasserstoffs ist also 12·5, wenn das Aequivalent des Sauerstoffs 100 ist. Unter dieser Voraussetzung sind daher die Aequivalente der bisher behandelten Stoffe nach der Grösse der Zahlen geordnet folgende:

Wasserstoff . . .	12·5	Kupfer . . .	396·2
Sauerstoff	100·0	Quecksilber . .	1250·0
Schwefel	200·0	Blei	1293·4

Diese Zahlen drücken nur das Verhältniss der Gewichte aus, in welchem die Körper sich mit einander verbinden oder sich gegenseitig vertreten; da nun ein Verhältniss ungeändert bleibt, wenn die Glieder desselben mit derselben Zahl multiplicirt oder dividirt werden, so bleibt die Tabelle richtig, wenn man alle Zahlen z. B. mit 12·5, dem Aequivalent des Wasserstoffs, welches die kleinste Zahl der Tabelle ist, dividirt. Hierdurch verwandelt sich die obige Tabelle in folgende:

Wasserstoff	1	Kupfer	31·7
Sauerstoff	8	Quecksilber . .	100·0
Schwefel	16	Blei	103·5

u. s. f.

2. Die Raumverhältnisse der einfachen Stoffe in den chemischen Verbindungen.

Versuch. Wenn bei Anstellung des Versuchs, das Wasser durch den galvanischen Strom in seine Bestandtheile zu zersetzen (S. 9), mit der gehörigen Sorgfalt darauf geachtet wird, das Volumen der entstehenden Gase zu bestimmen, so stellt sich heraus, dass das Wasser aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff besteht.

In ähnlicher Weise kann man den Chlorwasserstoff in die beiden Bestandtheile Chlor und Wasserstoff zersetzen, und findet, dass das Chlorwasserstoffgas aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff besteht; ebenso lässt sich durch Versuche, deren Ausführung für den Anfang des chemischen Studiums zu viel Schwierigkeit bieten und die daher erst in dem System der chemischen Processe erklärt werden sollen, zeigen, dass 1 Volumen Chlor und 1 Volumen Wasserstoff sich zu 2 Volumen Chlorwasserstoff verbinden; ferner dass 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff sich zu 2 Volumen Wasserdampf verdichten; ferner dass 2 Volumen Ammoniakgas durch den elektrischen Funken in 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff zerlegt werden, so dass also 2 Volumen Ammoniak durch Verdichtung von 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff entstehen. Durch diese und andere Versuche haben sich in Bezug auf die

Raumverhältnisse, in welchen sich die Gase mit einander verbinden, folgende zwei Gesetze ergeben:

1. Die Gase verbinden sich nach einfachen Volumenverhältnissen, namentlich 1 Volumen des einen Gases mit 1 Volumen des anderen, 1 Volumen des einen Gases mit 2 Volumen des anderen, 1 Volumen des einen Gases mit 3 Volumen des anderen.

2. Die durch die Verbindung der Gase entstehenden Verbindungen nehmen im gasförmigen Zustande (bei derselben Temperatur gemessen als die gasförmigen Körper) stets den Raum von 2 Volumen ein, d. h. 1 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Chlorgas verbinden sich ohne Verdichtung zu 2 Volumen Chlorwasserstoff; 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff, also zusammen 3 Volumen Gas, verdichten sich zu 2 Volumen Wasserdampf; 3 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Stickstoff, also zusammen 4 Volumen Gas, verdichten sich zu 2 Volumen Ammoniakgas.

3. Atomentheorie über die Zusammensetzung der Körper.

Die Beobachtungen, welche in Betreff der Gewichtsverhältnisse der Körper, in welchen sie sich verbinden oder sich gegenseitig vertreten (Aequivalente), gleichgültig, in welchem Aggregatzustande sie sich befinden, gemacht worden sind, sowie die Beobachtungen über die Volumenverhältnisse, in welchen sich die gasförmigen Körper mit einander verbinden, haben zu einer Theorie über die Constitution der Körper überhaupt geführt, zu der sogenannten Atomentheorie. Die Hauptsätze dieser Theorie sind folgende:

1. Die Körper sind durch mechanische Mittel nicht bis ins Unendliche theilbar, sondern die Theilbarkeit hat ihre Grenzen; die kleinsten Theilchen eines Körpers (gleichgültig ob er ein einfacher oder ein zusammengesetzter Stoff ist), zu welchen man durch mechanische Theilung gelangen kann, heissen Moleküle.

2. Die Moleküle der verschiedenen Körper sind dem Volumen nach gleich, dem Gewichte nach verschieden.

3. Ein und dasselbe Volumen verschiedener gasförmiger Körper enthält bei derselben Temperatur und demselben Druck dieselbe Zahl von Mole-

külen; es stehen daher die Molekulargewichte der gasförmigen Körper in dem Verhältniss der specifischen Gewichte derselben.

4. Die Moleküle, obgleich durch mechanische Mittel nicht mehr theilbar, können doch noch aus ungleichartigen Bestandtheilen bestehen und durch chemische Mittel in solche zerlegt werden. Die kleinsten Raumtheile, zu welchen man durch chemische Zersetzung noch gelangen kann, nennt man Atome. Ein Molekül Wasserdampf z. B. besteht daher aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, und nimmt den Raum von 2 Atomen ein.

5. Die Atome der verschiedenen einfachen Stoffe sind dem Volumen nach gleich, dem Gewichte nach verschieden.

6. Die Moleküle sowohl der einfachen Stoffe, als auch die der zusammengesetzten Körper sind dem Volumen nach doppelt so gross als die Atome.

7. Das Molekulargewicht eines Körpers ist gleich der Summe der Gewichte der in dem Molekül enthaltenen Atome; z. B. da 1 Mol. Wasserdampf 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff enthält, so ist das Gewicht eines Moleküls Wasserdampf gleich der Summe der Gewichte von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff.

8. Die Atomgewichte der einfachen Stoffe sind ihren Aequivalentgewichten entweder gleich, oder stehen zu denselben in einfacher Beziehung; z. B. da 1 Volumen Wasserstoff sich mit 1 Volumen Chlor verbindet, und da die Volumgewichte in dem Verhältniss der Atomgewichte stehen so sind die Atomgewichte von Wasserstoff und Chlor übereinstimmend mit den Gewichten, in welchen sie sich mit einander verbinden, d. h. mit den Aequivalenten; da hingegen dem Gewichte nach 1 Aequivalent Wasserstoff sich mit 1 Aequivalent Sauerstoff, dem Volumen nach aber 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff verbinden, so sind 2 Volumen Wasserstoff gleichbedeutend mit 1 Aequivalent Wasserstoff.

In der folgenden Tafel der Atomgewichte der einfachen Stoffe sind dieselben in der ersten Columne alphabetisch geordnet nach ihren deutschen Namen; die zweite Columne enthält die lateinischen Namen der Stoffe, aus deren Anfangsbuchstaben die in der dritten Columne angeführten Symbole der Atome gebildet sind; die vierte Columne enthält die Atomgewichte. Ferner ist bei Auf-

stellung dieser Tabelle angenommen, dass das Atom des Wasserstoffs, des leichtesten aller Körper, 1 Gewichtseinheit wiege. Die Namen der am häufigsten vorkommenden oder für das technische Leben wichtigsten und daher in diesem Buche am meisten berücksichtigten chemischen Körper sind durch den Druck ausgezeichnet.

Tafel der Atomgewichte der einfachen Stoffe.

Deutscher Name	Lateinischer Name	Symbol des Atoms	Atomgewicht
Aluminium	Aluminium	**Al**	**27·5**
Antimon	Stibium	Sb	122
Arsen	Arsenium	**As**	**75**
Baryum	Baryum	**Ba**	**137**
Beryllium	Beryllium	Be	14
Blei	Plumbum	**Pb**	**207**
Bor	Boron	**B**	**11**
Brom	Bromum	Br	80
Cadmium	Cadmium	Cd	212
Cäsium	Caesium	Cs	133
Calcium	Calcium	**Ca**	**40**
Cerium	Cerium	Ce	92
Chlor	Chlorum	**Cl**	**35·5**
Chrom	Chromium	**Cr**	53·5
Didym	Didymium	Di	96
Eisen	Ferrum	**Fe**	**56**
Erbium	Erbium	E	112·6
Fluor	Fluor	**Fl**	**19**
Gold	Aurum	**Au**	**197**
Indium	Indium	In	71·8
Jod	Jodum	**J**	**127**
Iridium	Iridium	Ir	197·2
Kalium	Kalium	**K**	**39**
Kobalt	Cobaltum	**Co**	**59**
Kohlenstoff	Carbonicum	**C**	**12**
Kupfer	Cuprum	**Cu**	**63·4**
Lanthan	Lanthanium	La	92

Deutscher Name	Lateinischer Name	Symbol des Atoms	Atomgewicht
Lithium	Lithium	Li	7
Magnesium	Magnesium	**Mg**	**24**
Mangan	Manganium	**Mn**	**55**
Molybdän	Molybdaenum	Mo	92
Natrium	Natrium	**Na**	**23**
Nickel	Niccolum	**Ni**	**59**
Niobium	Niobium	Nb	94
Osmium	Osmium	Os	200
Palladium	Palladium	Pd	106
Phosphor	Phosphorus	**P**	**31**
Platin	Platinum	**Pt**	**196**
Quecksilber	Hydr argyrum	**Hg**	**200**
Rhodium	Rhodium	Rh	105
Rubidium	Rubidium	Rb	85·5
Ruthenium	Ruthenium	Ru	104
Sauerstoff	Oxygenium	**O**	**16**
Schwefel	Sulfur	**S**	**32**
Selen	Selenium	Se	79
Silber	Argentum	**Ag**	**108**
Silicium	Silicium	**Si**	**28**
Stickstoff	Nitrogenium	**N**	**14**
Strontium	Strontium	**Sr**	**87·5**
Tantal	Tantalum	Ta	184·4
Tellur	Tellurium	Te	128
Thallium	Thallium	Tl	204
Thorium	Thorium	Th	231·5
Titan	Titanium	Ti	50
Uran	Uranium	U	120
Vanadium	Vanadium	V	137
Wasserstoff	Hydrogenium	**H**	**1**
Wismuth	Bismuthum	**Bi**	**208**
Wolfram	Wolframium	W	184
Yttrium	Yttrium	Y	61·7
Zink	Zincum	**Zn**	65
Zinn	Stannum	**Sn**	**118**
Zirkonium	Zirconium	Zr	90

Die Symbole der einfachen Stoffe drücken nicht allein die Qualität der Stoffe aus, sondern auch die Quantität, gemessen nach Volumen der Stoffe im wirklich oder hypothetisch gasförmigen Zustande, und nach dem Gewicht; so heisst z. B. N nicht allein Stickstoff, sondern auch 1 Volumen Stickstoff, und 14 Gewichtstheile Stickstoff, und giebt an, dass 1 Volumen Stickstoff, 14 mal so schwer ist, als dasselbe Volumen Wasserstoff, und dass 1 Volumen oder 14 Gewichtstheile Stickstoff sich möglicherweise mit den bezüglichen Atomgewichten der anderen Stoffe oder ihren Vielfachen verbinden können. Die Anzahl der Atome wird durch eine links auf der Linie oder rechts unter oder über der Linie gesetzte Zahl ausgedrückt; so heisst z. B. 2 Cu oder Cu^2 oder Cu_2 soviel als 2 Atome Kupfer = 2 mal 63·4 = 126·8 Gewthle. Kupfer, oder 2 Volumen Kupfer im gasförmigen Zustande gedacht.

Um eine Verbindung auszudrücken, setzt man die Symbole der Atome mit ihren rechts angeführten Anzahlen ohne + Zeichen neben einander; z. B. Pb_3O_4 (Mennige) heisst eine Verbindung von 3 Atomen Blei und 4 Atomen Sauerstoff, d. h. eine Verbindung von 3 Volumen Bleigas mit 4 Volumen Sauerstoffgas, oder eine Verbindung von 3 mal 207 = 621 Gewthln. Blei mit 4 mal 16 = 64 Gewthln. Sauerstoff; das Molekulargewicht der Verbindung Pb_3O_4 ist also 621 + 64 = 685, und drückt also aus, dass in 685 Gewthln. Mennige 621 Gewthle. Blei und 64 Gewthle. Sauerstoff enthalten sind.

Um die Bestandtheile einer chemischen Verbindung zu berechnen, sucht man zunächst aus der gegebenen Formel der Verbindung ihr Molekulargewicht durch Addition der Gewichte der in der Verbindung enthaltenen Atome, und bestimmt dann durch Proportionen oder durch Reduction auf die Einheit die Zusammensetzung einer gewissen Menge des Körpers, z. B.:

Wie viel Procent Wasserstoff und Sauerstoff enthält das Wasser? Da das Wasser, wie früher erörtert, aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff besteht, und da also seine Molekularformel H_2O ist, so ist das Molekulargewicht durch Addition der Gewichte von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zu finden:

$$\begin{array}{rl} 2\,H = & 2 \times 1 = 2 \\ O = & 1 \times 16 = 16 \\ \hline H_2O = & 2 \times 1 + 1 \times 16 = 2 + 16 = 18 \end{array}$$

Wenn nun in 18 Gewthln. Wasser 2 Gewthle. Wasserstoff sind, so sind in 100 Gewthln. Wasser x Gewthle. Wasserstoff,

$$18 : 2 = 100 : x,$$
$$9 : 1 = 100 : x, \text{ also}$$

$x = \frac{100}{9} = 11{\cdot}11$; also enthält das Wasser 11·11 Procent Wasserstoff und 100 − 11·11 = 88·89 Procent Sauerstoff.

Eine andere Berechnungsweise ist folgende:

$$
\begin{array}{rrcl}
 & H_2O = & 2H & + \; O \\
18 : & 18 = & 2 & + \; 16 \\
\hline
 & 1 = & \frac{2}{18} & + \; \frac{16}{18} \\
 & 1 = & \frac{1}{9} & + \; \frac{8}{9} \\
100 \times & \hline
 & 100 = & \frac{100}{9} & + \; \frac{800}{9} \\
 & & = 11{\cdot}11 & + \; 88{\cdot}89
\end{array}
$$

also das Wasser enthält 11·11 Proc. Wasserstoff und 88·89 Proc. Sauerstoff.

4. Werthigkeit der Atome. Radicale.

Es ist früher gezeigt worden, dass ein Volumen Sauerstoff sich mit 2 Volumen Wasserstoff verbindet; da nun nach der Atomentheorie gleiche Volumina gasförmiger Körper gleiche Anzahlen von Molekülen enthalten und 1 Molekül eines einfachen Stoffs stets aus 2 Atomen besteht, so verbinden sich je 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff, während in jedem Molekül Chlorwasserstoff je 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Chlor, und im Ammoniak je 3 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Stickstoff verbunden sind. Hiernach hat 1 Atom Sauerstoff eine doppelt so grosse Sättigungskraft, und 1 Atom Stickstoff eine dreimal so grosse Sättigungskraft als 1 Atom Chlor — oder es enthält 1 Atom Chlor 1 Verbindungseinheit, 1 Atom Sauerstoff 2 Verbindungseinheiten, und 1 Atom Stickstoff 3 Verbindungseinheiten — oder es ist Chlor ein einwerthiger, Sauerstoff ein zweiwerthiger, und Stickstoff ein dreiwerthiger Stoff. Wie der Wasserstoff bei Bestimmung der Atomgewichte als Einheit aufgefasst wird, so wird er auch bei der Bestimmung der Werthigkeit als Einheit betrachtet. Man nennt also 1 Atom eines Stoffs, welches 1 Atom Wasserstoff vertritt, ein einwerthiges Atom, z. B. Natrium, weil in dem Natriumchlorid oder Kochsalz ($NaCl$) 1 Atom Natrium mit 1 Atom Chlor verbunden ist; dagegen ist das Atom Blei zweiwerthig, weil in dem Bleichlorid ($PbCl_2$) 1 Atom Blei 2 Atome Wasserstoff vertritt, oder weil in dem Bleioxyd (PbO) 1 Atom Blei durch das zweiwerthige Atom Sauerstoff gesättigt ist.

Einwerthig sind ausser Wasserstoff namentlich die sogenannten Salzbilder Chlor, Brom, Jod, Fluor, und von den Metallen die sogenannten Alkalimetalle, insbesondere Kalium und Natrium, und ausserdem Silber. Beweis für die Einwerthigkeit der Atome dieser Stoffe ist die Existenz von Verbindungen wie $NaCl$, KCl, $AgCl$, HJ, HFl, Na_2O, K_2O, Ag_2O.

Zweiwerthig sind von den Nichtmetallen neben Sauerstoff namentlich Schwefel, Selen, Tellur, und von den Metallen namentlich Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Blei, Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen, Kupfer, Quecksilber — wegen der Existenz von Verbindungen wie z. B. $BaCl_2$, $CaCl_2$, $PbCl_2$, HgJ_2, PbO, HgO, H_2S, Na_2S, CuS, HgS. Einige der obigen Metalle existiren auch in Modificationen, welche eine andere Werthigkeit besitzen, insofern als 2 Atome solcher Metalle zusammen nicht vierwerthig, sondern zwei- oder sechswerthig sind. Als zweiwerthig werden daher ausserdem aufgefasst die Atompaare Cu_2, Hg_2, da neben den Verbindungen CuO, CuS, HgO, $HgCl_2$ auch Verbindungen existiren von der Zusammensetzung Cu_2O, Cu_2S, Hg_2O, Hg_2Cl_2.

Dreiwerthig sind von den Nichtmetallen neben Stickstoff Phosphor und Arsen, und von den Metallen Antimon, Gold und Wismuth — auf Grund der Existenz von Verbindungen wie H_3N (Ammoniak), H_3P, H_3As, $AuCl_3$ u. a. m.

Vierwerthig sind Kohlenstoff, Silicium, Zinn, Platin — auf Grund von Verbindungen wie H_4C, SiO_2 (Quarz), SnO_2 (Zinnstein), $PtCl_4$ (Platinchlorid).

Sechswerthig sind die Atompaare von Aluminium, Eisen, Mangan und Chrom; Beweis dafür ist die Existenz von Verbindungen wie Al_2O_3 (Thonerde), Mn_2O_3 (Manganoxyd), Fe_2O_3 (Eisenoxyd), Fe_2Cl_6 (Eisenchlorid), Cr_2O_3 (Chromoxyd).

Wenn die Atome der Stoffe sich im Verhältniss ihrer Werthigkeit mit anderen Stoffen verbunden haben, z. B. $NaCl$ (Kochsalz oder Natriumchlorid), H_2O (Wasser), H_3N (Ammoniak), so ist die Verbindung gesättigt und hat daher kein Bestreben noch mehr Atome von Stoffen aufzunehmen; haben sich hingegen Atome nicht im Verhältniss ihrer Werthigkeit verbunden, so hat die Verbindung ein Bestreben noch mehr Atome aufzunehmen, bis sie gesättigt ist; derartige ungesättigte Verbindungen nennt man ebenso wie die einfachen Stoffe Radicale, und zwar nach der Zahl der ungesättigten Verbindungseinheiten einwerthige, zweiwerthige u. s. w. Radicale, und nach der Stellung in der elektrischen Spannungsreihe positive und negative Radicale. — So ist z. B. NO_2 (Stickstoffsuperoxyd) einwerthig, weil N dreiwerthig ist, und die beiden Atome Sauerstoff zusammen vierwerthig, so dass also eine Verbindungseinheit nicht gesättigt ist; SO_2 (Schwefligsäureanhydrit) ist zweiwerthig, weil das Atom Schwefel zweiwerthig ist und die beiden Atome Sauerstoff zusammen vierwerthig sind, so dass zwei Verbindungseinheiten nicht gesättigt sind; NH_4 (ein hypothetisches Metall Ammonium) ist einwerthig, wie Kalium und Natrium, weil N dreiwerthig und H_4 vierwerthig ist, so dass also 1 Verbindungseinheit nicht gesättigt ist; NC (Cyan, eine Verbindung, welche in Bezug auf chemisches Verhalten den einfachen Stoffen Chlor, Brom, Jod, Fluor nahe steht) ist wie Cl, Br, J, Fl einwerthig,

weil von den vier Verbindungseinheiten des C nur drei durch das dreiwerthige N gesättigt sind.

Nach der Stellung in der elektrischen Spannungsreihe sind die Metalle und der Wasserstoff, sowie das hypothetische Metall Ammonium (NH_4) elektropositive Radicale, während die meisten Nichtmetalle und ausserdem eine grosse Menge zusammengesetzter Körper mehr oder weniger elektronegative Radicale sind.

5. Typen.

Je nach der Zahl der Verwandtschaftseinheiten, welche sich in den zusammengesetzten Körpern gegenseitig sättigen, also nach der Werthigkeit der in den Verbindungen enthaltenen Atome, mit Berücksichtigung der Stellung der Stoffe in der elektrischen Spannungsreihe, hat man sogenannte Typen oder Musterverbindungen aufgestellt, mit welchen man die übrigen Körper vergleicht, um sie in Gruppen zusammenzustellen. Von diesen Typen sind für die anorganische Chemie von besonderer Bedeutung:

I.	Der Typus	Chlorwasserstoff .	HCl	oder	H_1Cl,
II.	„ „	Wasser	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	„	H_2O,
III.	„ „	Ammoniak . . .	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	„	H_3N,
IV.	„ „	Kohlenwasserstoff	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$	„	H_4C.

Jenachdem die Verbindungen einem einzigen Molekül oder mehreren mit einander verbundenen Molekülen entsprechen, unterscheidet man Verbindungen vom einfachen oder mehrfachen Typus Chlorwasserstoff u. s. w. So ist z. B. $NaCl$ vom einfachen Typus Chlorwasserstoff, weil es auf ein einziges Molekül HCl zurückgeführt werden kann; dagegen ist $CaCl_2$ (Calciumchlorid) vom zweifachen Typus Chlorwasserstoff, weil es gleichsam aus zwei Molekülen Chlorwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} = H_2Cl_2$, in welchem das zweiwerthige H_2 durch das ebenfalls zweiwerthige Ca ersetzt ist, entstanden gedacht werden kann; ferner ist Eisenhydroxyd (Brauneisenstein), $Fe_2H_6O_6$, vom sechsfachen Typus Wasser, weil es auf 6 Moleküle Wasser $\left.\begin{matrix}H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$, von deren Wasserstoff die Hälfte durch das sechswerthige Fe_2 ersetzt ist, also auf $\left.\begin{matrix}Fe_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$, zurückgeführt werden kann.

III.

Uebersicht der anorganischen Verbindungen.

A. Verbindungen vom Typus Chlorwasserstoff.

Versuch. Wenn man Zink mit einer wässerigen Lösung von Chlorwasserstoff, HCl, übergiesst, so löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoff auf. Letzteren kann man daran erkennen, dass er sich an der Luft durch einen brennenden Spahn entzünden lässt und mit matt blauer Flamme brennt. Sobald bei hinreichender Menge von Zink die Gasentwickelung aufgehört hat, so besteht die Flüssigkeit aus Wasser, in welcher eine Verbindung von Zink und Chlor aufgelöst ist. Durch Abdampfen lässt sich die Verbindung als farblose krystallinische Masse erhalten. Der chemische Process hat hierbei nach der Zersetzungsformel

$$2\,Zn + 4\,HCl = 2\,ZnCl_2 + 4\,H$$

stattgefunden, d. h. 1 Molekül Zink (= 2 Atome) hat sich mit 4 Molekülen Chlorwasserstoff (oder Salzsäure) in 2 Moleküle Zinkchlorid und 2 Moleküle Wasserstoff zersetzt; dieselbe Formel lässt sich, wenn man davon absieht, dass die Stoffe nicht in einzelnen Atomen, sondern in Molekülen, welche den Raum von 2 Atomen einnehmen, erscheinen, einfach durch folgende Atomformel ausdrücken:

$$Zn + H_2Cl_2 = 2\,H + ZnCl_2.$$

Während die Wasserstoffverbindung HCl eine Säure genannt wird, wird die Metallverbindung $ZnCl_2$ als Salz bezeichnet. In dem chemischen Processe ist an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff 1 Atom von dem zweiwerthigen Zink getreten.

Versuch. Wenn man Kupferoxyd, d. h. eine Verbindung von 1 Atom Kupfer mit 1 Atom Sauerstoff, CuO, mit Salzsäure behandelt, so löst sich das Kupferoxyd, namentlich beim gelinden Erwärmen, schnell zu einer grünen Flüssigkeit auf. Der chemische Vorgang ist dann:

$$CuO + H_2Cl_2 = H_2O + CuCl_2,$$

wo H_2Cl_2 für das gleichbedeutende $2\,HCl$ gesetzt ist; es hat sich also wiederum aus der Salzsäure dadurch, dass das Kupfer die Stelle des Wasserstoffs eingenommen hat, das Salz Kupferchlorid gebildet.

Dampft man die grüne Flüssigkeit ein und lässt man sie darauf abkühlen, so scheidet sich ein Theil der Masse in blaugrünen Krystallen aus, welche leicht Wasser aus der Luft anziehen; beim Erhitzen verliert das Salz 2 Moleküle Krystallwasser und verwandelt sich in eine braune unkrystallinische Substanz, $CuCl_2$. Das Krystallwasser ist weniger fest gebunden,

und lässt sich, wie in vielen anderen Substanzen, durch Erhitzen entfernen.

Die Verbindungen vom Typus Chlorwasserstoff unterscheiden sich hiernach in Säuren und Salze.

Säuren sind Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff zum Theil oder ganz durch Metalle ersetzt werden kann.

Salze entstehen aus Säuren dadurch, dass der Wasserstoff der letzteren zum Theil oder ganz durch Metalle ersetzt wird.

1. Säuren vom Typus Chlorwasserstoff.

Die wichtigsten der hierher gehörigen Säuren sind Chlorwasserstoff oder Salzsäure (HCl), Fluorwasserstoff oder Flusssäure (HFl), und Cyanwasserstoff oder Blausäure (HNC = HCy).

Der Chlorwasserstoff oder die Salzsäure, HCl = 1 + 35·5 = 36·5, hat das Volumengewicht 18·25, da 1 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Chlor sich zu 2 Volumen Chlorwasserstoff verbinden, so dass 1 Volumen Chlorwasserstoff das Gewicht 18·28 hat. In Wasser löst sich der Chlorwasserstoff reichlich auf; bei 0° und unter gewöhnlichem Druck löst 1 Volumen Wasser 525 Volumen, bei höherer Temperatur verhältnissmässig weniger auf. Die Salzsäure wird als Nebenproduct namentlich bei der Sodabereitung, und zwar bei der Behandlung von Kochsalz mit Schwefelsäure erhalten.

Der Fluorwasserstoff oder die Flusssäure, HFl, wird aus Flussspath, $CaFl_2$, dargestellt und namentlich zum Aetzen des Glases verwandt.

Der Cyanwasserstoff oder die Blausäure, HCN = HCy, hat als negatives Radical einen zusammengesetzten Körper, welcher sich ähnlich wie ein einfacher Stoff verhält; die Säure führt den Namen Blausäure, weil sie mit gewissen Eisenverbindungen blaue Farbstoffe liefert.

2. Salze vom Typus Chlorwasserstoff.

Salze vom einfachen Typus Chlorwasserstoff.

Man erhält die Formel der Salze vom einfachen Typus Chlorwasserstoff, wenn man in der Formel von 1 Molekül Chlorwasserstoff, HCl, für H das Atom eines einwerthigen Metalls setzt, und Cl entweder bestehen lässt, oder durch Br, J oder Fl ersetzt.

Kaliumchlorid oder Chlorkalium, KCl, von weisser Farbe, leicht löslich in Wasser, und zwar in warmem mehr als in kaltem.

Versuch. Man übergiesse gepulvertes Kaliumchlorid mit Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Gewthl. ungefähr in 3 Gewthln.

Wasser; wird die Temperatur erhöht, so löst sich das Salz schneller und in grösserer Menge. Löst sich bei einem gewissen höheren Temperaturgrade nichts mehr auf, so giesse man die Flüssigkeit in ein warmes Gefäss und lasse abkühlen. Nach einiger Zeit scheiden sich würfelförmige kleine Krystalle ab. Die Ausscheidung der Krystalle wird befördert, sobald man bei mässiger Temperatur das Wasser, in welchem das Salz gelöst ist, verdampft.

Natriumchlorid oder Chlornatrium, $NaCl$, im gewöhnlichen Leben bekannt als Kochsalz, als Mineral unter dem Namen Steinsalz, findet sich aufgelöst in vielen Quellen, besonders aber im Meerwasser, welches durchschnittlich 2·5 Procent enthält.

Versuch. Man übergiesse Kochsalz mit kaltem Wasser und rühre häufig um, nach längerer Zeit löst sich kein Salz mehr auf; die Lösung ist also im Verhältniss zur niederen Temperatur gesättigt. Erwärmt man hierauf die Flüssigkeit mit überschüssigem Kochsalz, so erfolgt keine weitere Lösung. Kühlt man die Flüssigkeit hierauf in einem verschlossenen Gefässe ab, so dass kein Wasser verdampfen kann, so scheidet sich kein Salz im festen Zustande ab.

Versuch. Erwärmt man sogleich vom Anfange an das feste Natriumchlorid mit Wasser, so erfolgt die Lösung in kürzerer Zeit, als bei niederer Temperatur, jedoch ist die Gewichtsmenge des Salzes, welche sich bei höherer Temperatur löst, gleich derjenigen, welche sich bei niederen Temperaturgraden löst. Das Natriumchlorid ist bei allen Temperaturgraden von 0 bis 100° gleich löslich und zwar 1 Theil in 2·7 Thln. Wasser.

Versuch. Lässt man eine der so erhaltenen gesättigten Flüssigkeiten in einem unbedeckten Gefässe bei mittlerer Temperatur längere Zeit stehen, so verdampft allmählich das Wasser, und in demselben Grade scheidet sich das Kochsalz in Form von Würfeln, oder rechtwinkligen Säulen, oder treppenförmigen Gestalten aus; alle diese Gestalten stimmen aber darin überein, dass sie nach drei auf einander rechtwinklig stehenden Richtungen in glatten Flächen leicht spaltbar sind. Das Natriumchlorid krystallisirt also wie das Kaliumchlorid im regulären Krystallsystem.

Ammoniumchlorid oder Chlorammonium, NH_4Cl, im gewöhnlichen Leben Salmiak (Sal ammoniacum, da es früher aus Ammonien in Aegypten zu uns gelangte) genannt, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ähnlichem Verhältniss wie Kochsalz, in höherer Temperatur reichlicher, und krystallisirt aus der Lösung gewöhnlich in kleinen federartig gruppirten Krystallen, die zum regulären System gehören.

Versuch. In einer trocknen Probirröhre erhitze man trocknen Salmiak; er verwandelt sich ohne vorher zu schmelzen in Dampf und erscheint im kalten Theile der Röhre als krystallinisches Pulver, oder wenn die Sublimation mit grösseren Mengen ausgeführt wird, als parallelfaserige, hornähnliche, etwas elastische Masse.

Es muss auffallen, dass das Ammoniumchlorid von ganz anderer Constitution ist, als die übrigen Salze, welche als elektropositiven Bestandtheil einen einfachen Stoff und zwar ein Metall haben, während NH_4 der Formel nach ein zusammengesetzter Stoff ist, und noch dazu bis jetzt noch nicht in freiem Zustande dargestellt ist. Das Ammonium ist also ein hypothetisches und zwar aus Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetztes Metall.

Silberchlorid, $AgCl$, ist in Wasser vollständig unlöslich.

Kaliumjodid, KJ, verhält sich dem Kaliumchlorid ähnlich.

Salze vom zweifachen Typus Chlorwasserstoff.

Wenn man den Wasserstoff von zwei mit einander vereinigten Molekülen Chlorwasserstoff (H_2Cl_2), durch das Atom eines zweiwerthigen Metalls ersetzt, und das Cl_2 entweder unverändert lässt, oder es durch Br_2, J_2 oder Fl_2 ersetzt, so erhält man Salze vom zweifachen Typus Chlorwasserstoff.

1. Leicht löslich in Wasser sind:

Calciumchlorid, $CaCl_2$ bildet in wasserfreiem Zustande eine durchscheinende dichte Masse, welche begierig Wasser anzieht, und daher angewandt wird, um feuchte Gase, welche man durch eine mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre leitet, zu trocknen.

Baryumchlorid, $BaCl_2$, $2H_2O$, bildet wasserhelle Krystalle, welche an der Luft beständig sind. Es ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Eisenchlorür oder Ferrochlorür, $FeCl_2$, von hellblauer Farbe, in feuchter Luft zerfliessend.

Kupferchlorid oder Cuprichlorid, $CuCl_2$, in wasserfreiem Zustande, welcher durch Erhitzen des wasserhaltigen hergestellt werden kann, ein braunes Pulver; in wasserhaltigem Zustande, $CuCl_2$, $2H_2O$, bildet es eine blaugrüne krystallinische Masse, welche an feuchter Luft zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmilzt.

Quecksilberchlorid oder Mercurichlorid, $HgCl_2$ (Sublimat), farblose Krystalle.

2. Schwer löslich in Wasser ist:

Bleichlorid, $PbCl_2$, farblose Krystallblättchen, welche noch unter der Glühhitze schmelzen und zu einer hornartigen Masse erstarren. In heisser Salzsäure ist das Bleichlorid leichter löslich als in Wasser; beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich der grössere Theil des Salzes in Krystallblättern aus.

3. Unlöslich in Wasser ist:

Mercurochlorid oder Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2 oder $HgCl$, auch Calomel genannt, sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Bemerkung. In Betreff der Verbindungen von Metallen, deren Atome mit einander gepaart eine andere Werthigkeit haben als die einzelnen Atome, ist festzuhalten, dass man die Namen der Verbindungen derjenigen Modificationen, welche die grössere Werthigkeit haben, durch den Ableitungsvocal i, die anderen dagegen durch den Ableitungsvocal o bildet. Man unterscheidet also hiernach Ferrochlorid und Ferrichlorid, Mercurochlorid und Mercurichlorid u. s. w. Diejenigen Verbindungen, deren Namen durch den Ableitungsvocal o gebildet werden, bezeichnete man früher allgemein als Chlorüre, Jodüre u. s. w.

Mercurijodid, HgJ_2, erscheint in zwei Modificationen, von gelber und von rother Farbe; unlöslich in Wasser.

Calciumfluorid, $CaFl_2$, findet sich im Mineralreich als Flussspath in Krystallen des regulären Systems, unlöslich in Wasser.

Salze vom mehrfachen Typus Chlorwasserstoff.

Goldchlorid, $AuCl_3$, ein braunrothes krystallinisches Pulver, das sich in Wasser, Alkohol und Aether mit gelbrother Farbe löst.

Platinchlorid, $PtCl_4$, eine braune in Wasser leicht lösliche Salzmasse.

Ferrichlorid, Fe_2Cl_6, worin das Atompaar Fe_2 sechswerthig ist, bildet im wasserfreien Zustande metallglänzende Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Doppelsalze sind Verbindungen von zwei einfachen Salzen nach bestimmten Molekulargewichten.

Ammoniumplatinchlorid, $(NH_4)_2Cl_2, PtCl_4$ und

Kaliumplatinchlorid, $K_2Cl_2, PtCl_4$, schwer löslich in Wasser.

Natriumplatinchlorid, $Na_2Cl_2, PtCl_4$, leicht löslich.

Versuch. Wenn man im Zweifel ist, ob eine Lösung Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid oder Natriumchlorid enthält, so setzt man zu einigen Tropfen der concentrirten Lösung dieses Salzes einige Tropfen Platinchlorid; entsteht ein braungelber krystallinischer Niederschlag, so ist das Salz Kalium- oder Ammoniumchlorid; entsteht dagegen kein Niederschlag, so ist das Salz Natriumchlorid. Ob ein Salz Kalium- oder Ammoniumchlorid ist, kann nicht durch Platinchlorid ermittelt werden.

Natriumaluminiumfluorid, Na_6Fl_6, Al_2Fl_6, findet sich in der Natur als Kryolith, unlöslich im Wasser, dient besonders zur Darstellung von Natrium.

An die Doppelsalze schliesst sich noch eine Gruppe von Verbindungen an, in welchen Eisen und Cyan (N C) eine Rolle spielen. Zur Erklärung der Constitution dieser Verbindungen nimmt man zwei hypothetische Radicale an: 1) Ferrocyan, $Fe\,Cy_6$, welches vier ungesättigte Verbindungseinheiten enthält, und daher vierwerthig ist, und 2) Ferricyan, $Fe_2\,Cy_{12}$, welches sechs Verbindungseinheiten ungesättigt enthält und daher sechswerthig ist.

Kaliumferrocyanid, $K_4\,Fe\,Cy_6$, $3\,H_2O$, gelbes Blutlaugensalz, in Wasser löslich.

Kaliumferricyanid, $K_6\,Fe_2\,Cy_{12}$, rothes Blutlaugensalz, in Wasser löslich.

Durch Zersetzung des Kaliumferrocyanid mit Ferrichlorid, oder des Kaliumferricyanid mit Ferrochlorid entstehen Verbindungen von blauer Farbe, deren Bildung in der analytischen Chemie als Beweis für die Gegenwart von Eisenverbindungen angesehen wird. In der technischen Chemie führt eine dieser Verbindungen den Namen Berliner Blau, eine andere den Namen Turnbullblau. Auch andere Metalle, wie z. B. Kupfer, können an die Stelle des Kaliums in die obigen Verbindungen eintreten und bilden Körper von besonderen Eigenschaften, welche als Erkennungsmittel für diese Metalle in der analytischen Chemie gelten.

B. Verbindungen vom Typus Wasser.

Versuch. Man werfe ein Stückchen Natrium auf destillirtes Wasser (oder Regenwasser); das Natrium sinkt nicht unter, da es leichter ist als Wasser, und fährt zischend auf der Oberfläche des Wassers hin und her; es wird allmählich kleiner; nähert man dem Natrium einen brennenden Spahn, so entsteht über dem Natrium die mattblaue Wasserstoffflamme, indem der aus dem Wasser frei werdende Wasserstoff sich in der Glühhitze mit dem Sauerstoff der Luft verbindet. Durch diesen Vorgang hat das Wasser eine Veränderung erlitten: während es vor dem Versuche gegen schwach geröthetes Lackmuspapier keine Einwirkung zeigte, wird nach dem Versuche die rothe Farbe in eine blaue umgewandelt. Wird ferner die Flüssigkeit durch Erhitzen verdampft, so bleibt eine weisse spröde Masse zurück, welche den Namen Natriumhydroxyd (früher Natriumoxydhydrat oder Aetznatron) führt. Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung darin, dass 1 Atom Natrium sich an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff eines Moleküls Wasser setzt, wodurch dieses in Natriumhydroxyd, $H\,Na\,O$, umgewandelt wird, und 1 Atom Wasserstoff frei wird. Dieser Vorgang wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Na = \left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O + H.$$

Zu erinnern ist hierbei, dass allerdings der Atomentheorie gemäss kein freies Atom Wasserstoff existirt, sondern dass nur Moleküle

(2 Atome) im freien Zustande auftreten können, und dass diese obige Form der Gleichung nur der Kürze wegen für die nachstehende Molekulargleichung gesetzt ist:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + NaNa = \left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O + HH.$$

Das entstandene Natriumhydroxyd gehört zu den Basen.

Versuch. Fügt man zu Natriumhydroxyd (wofür man auch Kaliumhydroxyd (HKO) setzen kann), welches, wie früher gezeigt ist, alkalische Einwirkung auf Lackmuspapier äussert, d. h. rothes Lackmuspapier blau färbt, Salzsäure, welche, wie früher ebenfalls gezeigt ist, saure Einwirkung auf Lackmuspapier äussert, d. h. blaues Lackmuspapier roth färbt, so kann man es durch gehörige Sorgfalt in Ermittelung des Mengenverhältnisses dahin bringen, dass die Mischung der Flüssigkeiten weder alkalische noch saure Reaction zeigt. Dampft man die Flüssigkeit ein, so erhält man (wenn Natriumhydroxyd angewandt ist) Krystalle von Natriumchlorid, also ein Salz. Es haben hierbei der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs und des Natriums des Natriumhydroxyds ihre Stellen vertauscht, so dass $HNaO + HCl = HHO + NaCl$ geworden ist, oder mit anderen Worten: die Säure Chlorwasserstoff und die Basis Natriumhydroxyd haben ihre Bestandtheile so vertauscht, dass aus den beiden nicht neutralen Körpern die neutralen Körper Wasser und das Salz Natriumchlorid entstanden sind.

In diesem letzteren Falle ist das entstandene Salz ein Salz vom Typus Chlorwasserstoff, weil Chlorwasserstoff die in dem Processe thätige Säure war. Lässt man dagegen eine Säure vom Typus Wasser, d. h. eine Sauerstoffsäure, auf eine Sauerstoffbasis einwirken, so erhält man als Endresultate Wasser und ein Sauerstoffsalz, d. h. ein Salz vom Typus Wasser.

Versuch. Man übergiesse eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit soviel Salpetersäure, dass die alkalische Reaction der ersteren durch die saure Reaction der letzteren neutralisirt ist, und lasse die durch Erwärmen concentrirte Flüssigkeit abkühlen, oder verdampfe sämmtliches Wasser; im ersteren Falle erhält man deutliche gerad-rhombische Säulen, welche von der übrigen Flüssigkeit umgeben sind, im zweiten Falle eine trockne krystallinische Masse von Kaliumnitrat, KNO_3, oder gemeinem Salpeter. Der Vorgang ist folgender: Die Basis Kaliumhydroxyd, HKO, und die Säure Salpetersäure, HNO_3, haben ihr Metall und beziehungsweise ihren Wasserstoff im Verhältniss der Werthigkeit dieser Stoffe vertauscht, so dass hieraus die beiden neutralen Körper Wasser und das Salz Kaliumnitrat entstanden sind nach der Formel:

$$KHO + HNO_3 = H_2O + KNO_3.$$

Versuch. Setzt man zu Ammoniakwasser, welches rothes Lackmuspapier blau färbt, soviel Salpetersäure bis beide ihre Einwirkung auf Lackmus verloren haben, und dampft die Flüssigkeit bei gemässigter

Temperatur ein, so bleibt ein neutrales Salz übrig; der Vorgang wird durch folgende Formel erläutert:

$$H_3N + H_2O + HNO_3 = H_4NNO_3 + H_2O.$$

Schreibt man $H_3N + H_2O$ in die Form H_4NHO und berücksichtigt dabei, dass H_4N als Metall (Ammonium) aufgefasst werden kann, dessen Symbol Am sei, so nimmt die Gleichung des Processes folgende Form an:

$$HAmO + HNO_3 = H_2O + AmNO_3,$$

und vergleicht man diese Gleichung mit derjenigen, welche früher zur Erläuterung der Einwirkung von Kaliumhydroxyd und Salpetersäure diente:

$$HKO + HNO_3 = H_2O + KNO_3,$$

so ergiebt sich, dass Ammoniak und Wasser eine Einwirkung äussern entsprechend derjenigen des Kaliumhydroxyds, und dass daher Ammoniak und Wasser zusammen als Ammoniumhydroxyd aufgefasst werden können. Es wird daher im Folgenden das wässerige Ammoniak als Sauerstoffbasis, nämlich als Verbindung des hypothetischen Metalls Ammonium mit 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff behandelt werden.

Versuch. Wenn man verdünnte Schwefelsäure auf Zink giesst, so entsteht ein Gas, welches sich an der Luft durch einen brennenden Spahn mit mattblauer Flamme entzünden lässt, nämlich Wasserstoffgas. Nachdem die Einwirkung aufgehört hat, scheidet sich beim Abdampfen bei Teempraturen unter 30° ein Salz aus, dessen Zusammensetzung durch die Formel $ZnSO_4, 7H_2O$ ausgedrückt werden kann. Es ist also in diesem chemischen Processe Zink an die Stelle von Wasserstoff in die Schwefelsäure eingetreten. Die Gleichung für diesen Process ist:

$$Zn + H_2SO_4 = 2H + ZnSO_4.$$

Verbindungen vom Typus Wasser sind namentlich Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, welche sich auf ein Molekül oder mehrere Moleküle Wasser dadurch zurückführen lassen, dass der Wasserstoff des Wassers durch elektropositive oder negative Radicale im Verhältniss zu ihrer Werthigkeit ersetzt ist. Auch der Sauerstoff kann durch den gleichwerthigen Schwefel ersetzt werden.

So ist z. B. eine Verbindung von der Zusammensetzung HKO (Kaliumhydroxyd) vom Typus Wasser, weil ihre chemische Formel dadurch aus der Formel von 1 Molekül Wasser abgeleitet werden kann, dass man in der Formel $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ das 1 Atom Wasserstoff durch das gleichwerthige Atom Kalium ersetzt, wodurch die typische Formel der Verbindung sich als $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O$ darstellt.

So ist ferner die Salpetersäure, deren Zusammensetzung durch die Formel HNO_3 ausgedrückt wird, vom Typus Wasser, weil ihre Formel

aus der Formel für Wasser dadurch abgeleitet werden kann, dass man in der Formel $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ das eine Atom Wasserstoff durch das gleichwerthige zusammengesetzte Radical NO_2 ersetzt, wodurch die typische Formel der Salpetersäure $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$ wird.

Ersetzt man in der Formel des Wassers das eine Atom Wasserstoff durch ein einwerthiges elektropositives Radical, z. B. K, das andere durch ein einwerthiges elektronegatives Radical, z. B. NO_2, so gestaltet sich die Formel um in $\left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O$; diese Formel entspricht der Zusammensetzung nach dem Körper, welcher gewöhnlich Salpeter, oder in der Wissenschaft Kaliumnitrat oder salpetersaures Kali genannt und zu den Salzen gerechnet wird.

Aehnliche Substitutionen lassen sich auch mit 2 oder mehreren vereinigten Molekülen Wasser vornehmen. Setzt man in der Formel für 2 Moleküle Wasser, $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, für das eine H_2 das zweiwerthige Atom Ca (Calcium), so gestaltet sich die Formel um in $\left.\begin{matrix}Ca\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder CaH_2O_2, welche den gelöschten Kalk darstellt. Setzt man nun für das zweite Doppelatom Wasserstoff 2 Moleküle der einwerthigen Verbindung NO_2, so erhält man die Formel $\left.\begin{matrix}Ca\\2\,NO_2\end{matrix}\right\}O_2 = Ca\,2\,NO_3 = CaN_2O_6$, welche dem Salze Calciumnitrat oder salpetersaurer Kalkerde entspricht.

Setzt man ferner in der Formel $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O$ für das eine Doppelatom Wasserstoff das zweiwerthige Molekül SO_2, so erhält man die Formel $\left.\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 = H_2SO_4$ = Schwefelsäure, und setzt man ausserdem noch für das andere H_2 das gleichwerthige Atom Cu, so gestaltet sich die Formel um in $\left.\begin{matrix}Cu\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 = CuSO_4$ = wasserfreies Kupfersulfat (Kupfervitriol), welches mit 5 Molekülen Krystallwasser den blauen Kupfervitriol bildet.

Hiernach lassen sich die Sauerstoffverbindungen, welche auf den Typus Wasser zurückzuführen sind, in vier Abtheilungen zusammenstellen:

1. Wasser.
2. Sauerstoffsäuren, oder solche Sauerstoffverbindungen, welche dadurch aus Wasser entstehen, dass ein Theil des Wasserstoffs (gewöhnlich die Hälfte) durch ein elektronegatives Radical ersetzt wird.
3. Sauerstoffbasen, oder solche Sauerstoffverbindungen, welche dadurch aus Wasser entstehen, dass ein Theil des Wasserstoffs (gewöhnlich die Hälfte) durch ein elektropositives Radical ersetzt wird.

4. Sauerstoffsalze oder solche Sauerstoffverbindungen, welche aus Wasser dadurch entstehen, dass ein Theil des Wasserstoffs durch ein elektropositives, ein anderer Theil durch ein elektronegatives Radical ersetzt wird.

I. Sauerstoffverbindungen vom Typus Wasser.

1. Das Wasser.

Das Wasser ist für die Chemie einer der wichtigsten Körper, namentlich deshalb, weil es mehr als andere Körper die Fähigkeit besitzt, Körper vom festen oder gasförmigen Zustande ohne Aenderung ihrer chemischen Eigenschaften zu lösen. Diese Fähigkeit zeigt das Wasser vornehmlich gegen Salze, Säuren, Basen; weniger gegen Schwefelverbindungen und gar nicht in Bezug auf Metalle. Wenn scheinbar sich Metalle, wie z. B. Natrium, in Wasser lösen, so ist dies doch nicht ein Uebergang des Natriums in den flüssigen Zustand, sondern vielmehr eine Zersetzung des Wassers mit dem Natrium, so dass schliesslich nicht Natrium, sondern Natriumhydroxyd in dem Wasser gelöst ist. Lässt man Blei mit destillirtem Wasser längere Zeit in Berührung, so wird Blei von dem Wasser aufgenommen, aber nicht als Blei, sondern in der Form von Bleihydroxyd, welches sich durch Zusammenkommen von Blei, Sauerstoff der Luft und Wasser gebildet hat. Die Menge des Lösungswassers ist in den meisten Fällen von dem Temperaturgrade abhängig und nicht nach Molekulargewichten bestimmbar. Durch Entfernung des Lösungswassers, oder durch Veränderung der Temperatur können die aufgelösten Stoffe wieder in den früheren Zustand zurückgeführt werden.

Als Krystallwasser geht das Wasser nach bestimmten Molekularverhältnissen mit vielen Stoffen Verbindungen ein, namentlich mit Salzen und oft in mehreren Verhältnissen, je nach den Temperaturgraden, bei welchen sich die Krystalle aus der Flüssigkeit ausscheiden. Viele Stoffe nehmen bei ihrer Krystallisation gar kein Wasser auf, z. B. Natriumchlorid bei gewöhnlicher und höherer Temperatur.

Sodann ist das Wasser für die Chemie von grosser Bedeutung wegen des Antheils, den es an chemischen Processen nimmt. Da die so wichtigen und so häufig vorkommenden Säuren und Basen Wasserstoff enthalten, so ist für die Bildung von Wasser leicht Gelegenheit gegeben; im Besondern entsteht Wasser stets bei der Einwirkung von Säuren auf Basen unter Bildung von Salzen.

Das Volumgewicht des Wasserdampfes ist durch Erfahrung und Rechnung als 9 gefunden worden, unter der Voraussetzung, dass das Volum-

gewicht des Wasserstoffs 1 ist. Da nämlich 2 Volumen Wasserstoff sich mit 1 Volumen Sauerstoff zu 2 Volumen Wasserdampf verbinden, und 1 Volumen Sauerstoff unter obiger Voraussetzung 16 ist, so wiegen 2 Volumen Wasserdampf 2 mal $1 + 16 = 18$ Gewthle., also 1 Volumen $= \frac{18}{2} = 9$ Gewthle.

2. Die Sauerstoffsäuren und ihre Anhydrite.

Der Begriff der Sauerstoffsäuren ist früher schon durch Ableitung von Wasser festgesetzt worden. Dieselben können aber auch als eine besondere Art der Gattung Säuren aufgefasst werden, und dann würde folgende Definition gelten: Sauerstoffsäuren sind wasserstoffhaltige Sauerstoffverbindungen, deren Wasserstoff zum Theil oder ganz durch ein elektropositives Radical ersetzt werden kann. Unter Anhydriten der Säuren versteht man Verbindungen, welche entstehen, wenn den Säuren sämmtlicher Wasserstoff nebst soviel Sauerstoff als sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet, entzogen wird, oder welche entstehen, wenn der Wasserstoff der Säure durch das negative Radical ersetzt wird.

Die wichtigsten Säuren und ihre Anhydrite vom einfachen Typus Wasser sind:

Salpetersäure, $\left.\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right\}O = HNO_3$, eigentlich Stickstoffsäure, in reinem Zustande eine Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1·52, von sehr saurem Geschmack und saurem Geruch. Ihr Siedepunkt ist 86°. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, und je mehr Wasser sie enthält, desto höher steigt ihr Siedepunkt bis er 123° erreicht, alsdann hat die Flüssigkeit die Zusammensetzung $2\,HNO_3 + 3\,H_2O$, bei weiterem Wasserzusatz sinkt der Siedepunkt. Die Salpetersäure ist leicht zersetzbar, namentlich wenn sie concentrirt ist, indem sie Sauerstoff leicht abgiebt.

Das Salpetersäureanhydrit, N_2O_5, bildet bei gewöhnlicher Temperatur farblose Krystalle. Ihre Zusammensetzung lässt sich aus der Salpetersäure dadurch ableiten, dass 2 Molekülen Salpetersäure 1 Molekül Wasser entzogen wird, nach der Gleichung $2\,HNO_3 - H_2O = N_2O_5$, oder dadurch, dass an die Stelle des Wasserstoffs von 1 Molekül Salpetersäure das negative Radical NO_2 tritt; wenn daher die typische Formel der Salpetersäure $\left.\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right\}O$ ist, so ist die typische Formel des Salpetersäureanhydrits $\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O$.

Salpetrige Säure, HNO_2, ist ein sehr leicht zersetzbarer Körper, und daher wenig bekannt,

Chlorsäure, $HClO_3$,

Chlorige Säure, $HClO_2$,

Unterchlorige Säure, $HClO$,

Ueberchlorsäure, $HClO_4$,

sind Flüssigkeiten, die sich leicht zersetzen.

Uebermangansäure, $HMnO_4$, bildet in wässeriger Lösung eine rothe Flüssigkeit.

Arsenige Säure, $HAsO_2$, ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man Octaëder von Arsenigsäureanhydrit.

Arsenigsäureanhydrit, As_2O_3, entstanden aus $2HAsO_2 - H_2O$, gewöhnlich und zwar fälschlich Arsenik genannt, existirt als krystallinische und amorphe Modification. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es fest; bei langsam steigender Hitze verdampft es bei 218° ohne zu schmelzen. Es löst sich sehr schwierig in Wasser, leichter in heisser Salzsäure, woraus es beim Abkühlen krystallisirt. Es ist ein sehr starkes Gift.

Die wichtigsten Säuren vom zweifachen Typus Wasser sind:

Schwefelsäure, $\left.\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 = H_2SO_4$, eine farblose Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1·84, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdampft, sondern erst bei ihrem Siedepunkte 338°. Sie zieht Wasser mit grosser Begierde an und wird daher in der Chemie häufig zum Trocknen von Gasen, welche durch die Flüssigkeit hindurch geleitet werden, verwandt. Sie ist schwierig zersetzbar.

Schwefelsäureanhydrit, SO_3 ($= H_2SO_4 - H_2O$), ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose krystallinische Masse, welche bei 25° schmilzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, und bei 35° siedet. Eine Lösung von Schwefelsäureanhydrit in Schwefelsäure führt den Namen rauchende Schwefelsäure oder rauchendes Vitriolöl, weil das darin enthaltene Schwefelsäureanhydrit schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft und sich als Dampf mit Wasserdampf der Luft zu Schwefelsäure verdichtet; da nun die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur im flüssigen, nicht im gasförmigen Aggregatzustande existirt, so zeigt sich über dem geöffneten Gefässe ein weisser Nebel.

Schweflige Säure, H_2SO_3, kaum bekannt.

Schwefligsäureanhydrit, SO_2, das Radical der Schwefelsäure, ist das erstickende Gas, welches sich z. B. beim Verbrennen von Schwefel an der Luft bildet. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von einem Volumengewicht $32 = \frac{32 + 2.16}{2}$. Durch starken Druck oder starke Abkühlung lässt es sich zu einer Flüssigkeit verdichten, die bei — 75°

erstarrt. Es wird sowohl als Gas, als auch in wässeriger Lösung zum Bleichen angewandt.

Kohlensäure, H_2CO_3, ist für sich nicht bekannt; ihre Auflösungen in Wasser können auch als Auflösungen von Kohlensäureanhydrit aufgefasst werden.

Kohlensäureanhydrit, $CO_2 = H_2CO_3 - H_2O$, ist in der Natur sehr verbreitet, da es bei den mannigfachsten Zersetzungen organischer Substanzen, z. B. bei der Athmung, Gährung, Verwesung, und namentlich auch bei der Verbrennung aller kohlenstoffhaltigen Körper an der Luft entsteht. Es ist daher ein beständiger Bestandtheil der atmosphärischen Luft, welche davon 4 Volumen in 10000 Volumen enthält. Als Volumengewicht ist durch Wägung 22 gefunden, wenn Wasserstoff = 1 ist, und 1·52, wenn atmosphärische Luft als Einheit angenommen wird. Da das Volumengewicht einer Verbindung durch Rechnung gefunden wird, wenn man die Summe der Atomgewichte durch 2 dividirt, und $\frac{2.16+12}{2}$ = 22 ist, so kann man unter der Voraussetzung, dass im Kohlensäureanhydrit 2 At. Sauerstoff mit 1 At. Kohlenstoff verbunden sind, daraus schliessen, dass das Volumengewicht des hypothetisch gasförmigen Kohlenstoffs = 12 ist. Durch sehr starken Druck und Kälte verdichtet sich das Gas des Kohlensäureanhydrits zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche bei — 79° gefriert. Das Kohlensäureanhydritgas ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck in dem Verhältniss löslich, dass 1 Volumen Wasser 1 Volumen Gas löst; bei stärkerem Drucke werden grössere Mengen gelöst.

Chromsäure, H_2CrO_4, ist nicht für sich bekannt, sondern nur in wässeriger Lösung, die ebenfalls als Lösung von Chromsäureanhydrit aufgefasst werden kann.

Chromsäureanhydrit, $CrO_3 = H_2CrO_4 - H_2O$, eine schön rothe krystallinische Masse, welche sich in Wasser leicht mit gelbbrauner Farbe auflöst. Es zersetzt sich leicht durch Abgabe von Sauerstoff.

Die wichtigsten Säuren vom dreifachen Typus Wasser sind:

Arsensäure, H_3AsO_4, farblose krystallinische Masse, welche in Wasser leicht löslich ist; sehr giftig.

Phosphorsäure, H_3PO_4, eine farblose Masse, welche in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist. Man unterscheidet drei Modificationen nach der Zahl der Basismoleküle, mit welchen sie Salze bilden. Diese Modificationen sind:

Gewöhnliche Phosphorsäure	H_3PO_4	oder $3H_2O, P_2O_5$,
Pyrophosphorsäure	$H_4P_2O_7$	oder $2H_2O, P_2O_5$,
Metaphosphorsäure . . .	HPO_3	oder H_2O, P_2O_5.

Phosphorsäureanhydrit, $P_2O_5 = 2H_3PO_4 - 3H_2O$, ist die weisse flockige Masse, welche sich beim Verbrennen des Phosphors in

Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft bildet; sie zieht begierig Wasser an und verwandelt sich dadurch zuerst in Metaphosphorsäure, und nach längerer Zeit durch weitere Aufnahme von Wasser in gewöhnliche Phosphorsäure.

Phosphorige Säure, H_3PO_3, eine wassserhelle Masse, welche sich unter Anderem beim langsamen Verbrennen des Phosphors, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf bildet.

Borsäure, H_3BO_3, eine blätterig krystallinische Substanz, welche in kaltem Wasser schwierig, dagegen in heissem ziemlich leicht löslich ist.

Borsäureanhydrit, $B_2O_3 = 2H_3BO_3 - 3H_2O$, eine glasige farblose Masse, welche sich durch Behandlung mit Wasser wieder in Borsäure verwandelt.

Sauerstoffsäuren vom vierfachen Typus Wasser:

Kieselsäure, H_4SiO_4, nur in wässeriger Lösung bekannt; diese röthet Lackmus, ist klar und farblos und gelatinirt einige Zeit nach der Ausscheidung; hat diese Ausscheidung einmal stattgefunden, so löst sie sich nicht wieder auf. Durch Erhitzen verwandelt sie sich in Kieselsäureanhydrit, welches in Wasser nicht löslich ist.

Kieselsäureanhydrit, $SiO_2 = H_4SiO_4 - 2H_2O$, findet sich in der Natur als Quarz und Opal in vielfachen Abänderungen krystallinisch und amorph. Der krystallinische bildet Krystalle des hexagonalen Systems, die als Bergkrystall vollständig durchsichtig sind, als gemeiner Quarz oder Kiesel nur geringe Grade der Durchsichtigkeit besitzen.

Zinnsäure, H_4SnO_4, existirt in verschiedenen Modificationen, die sich, ähnlich wie diejenigen der Phosphorsäure, durch Abzug oder Zutritt der Elemente von Wasser erklären lassen.

Zinnsäureanhydrit, $SnO_2 = H_4SnO_4 - 2H_2O$, bildet künstlich dargestellt ein gelblich weisses Pulver, das sich beim Erhitzen vorübergehend braun färbt. In der Natur findet es sich als Zinnstein in Krystallen des quadratischen Systems.

3. Die Sauerstoffbasen und ihre Anhydrite.

Die Definition von Sauerstoffbasen kann eine mehrfache sein, jenachdem man die Zurückführung auf den Typus Wasser, oder das Verhalten zu anderen Körpern betont. Solche Definitionen sind:

Sauerstoffbasen sind Sauerstoffverbindungen, welche dadurch aus Wasser entstehen, dass ein Theil des Wasserstoffs durch ein elektropositives Radical ersetzt wird; oder

Sauerstoffbasen sind Sauerstoffverbindungen, welche die Fähigkeit besitzen, auf Sauerstoffsäuren so einzuwirken, dass unter Ausscheidung von Wasser ein neuer Körper, ein Salz, gebildet wird.

Die Sauerstoffbasen führen den Namen Hydroxyd und Hydroxydul, und ihre Anhydrite den Namen Oxyd und Oxydul, und zwar bezeichnet von zwei basischen Metallverbindungen der Name Oxydul stets dasjenige, welches die geringere Menge Sauerstoff enthält.

Die wichtigsten Basen vom einfachen Typus Wasser sind:

Kaliumhydroxyd oder Kali, HKO, von weisser Farbe, leicht löslich in Wasser; das Anhydrit Kaliumoxyd, $K_2O = 2HKO - H_2O$, geht mit Wasser in das Hydroxyd über.

Natriumhydroxyd oder Natron, $HNaO$, dem Kaliumhydroxyd ganz ähnlich; ebenso das Natriumoxyd, Na_2O.

Ammoniumhydroxyd, ein hypothetischer Körper von der Zusammensetzung $HNH_4O = NH_3 + H_2O$. Vergl. den Versuch auf S. 32. Die vorhergenannten drei Körper zeigen starke alkalische Reaction und werden Alkalien genannt.

Silberhydroxyd ist bis jetzt noch nicht dargestellt. Das Anhydrit desselben, Silberoxyd, Ag_2O, ist ein brauner Körper, sehr wenig in Wasser löslich.

Die wichtigsten Basen vom zweifachen Typus Wasser sind:

Die Hydrate der alkalischen Erden: Baryumhydroxyd, H_2BaO_2, Strontiumhydroxyd, H_2SrO_2, und Calciumhydroxyd, H_2CaO_2. Sie sind in Wasser löslich, aber weit schwieriger als die vorher genannten Alkalien. Baryumhydroxyd bedarf zur Lösung 20 Thle. kalten oder 2 Thle. siedenden Wassers; Strontiumhydroxyd löst sich in 50 Thln. kaltem und $2^1/_2$ Thln. siedendem Wasser; das Calciumhydroxyd (gelöschter Kalk) ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, und zwar bedarf es zur Lösung über 600 Thle. Wasser von 0^0, dagegen doppelt soviel siedendes Wasser. Die Lösungen der alkalischen Erden zeigen alkalische Reaction. — Von den zugehörigen Anhydriten ist das Calciumoxyd, $CaO = H_2CaO_2 - H_2O$, unter dem Namen gebrannter Kalk oder Kalkerde allgemein bekannt.

Von den übrigen Basen ist nur das Bleihydroxyd, das in seiner Zusammensetzung zwischen den normalen Hydroxyden und den Anhydriten oder Oxyden steht, $H_2Pb_3O_4 = 3PbO, H_2O$, in Wasser ein wenig löslich; die Farbe desselben ist weiss. Das Bleioxyd, PbO, ist ein gelbes Pulver, welches in der Rothglühhitze schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Die folgenden Hydroxyde und Oxyde sind unlöslich in Wasser.

Von weisser Farbe sind folgende Hydroxyde und Oxyde:

Magnesiumhydroxyd, H_2MgO_2; Magnesiumoxyd, MgO (Talkerde).

Zinkhydroxyd, H_2ZnO_2; Zinkoxyd, ZnO; letzteres zeigt bei höherer Temperatur eine gelbe Farbe.

Eine weisse Farbe haben ausserdem namentlich Manganhydroxydul,

H_2MnO_2; Eisenhydroxydul, H_2FeO_2; dagegen ist Manganoxydul, MnO, grün, und Eisenoxydul, FeO, schwarz.

Nickelhydroxydul, H_2NiO_2, ist apfelgrün; Nickeloxydul, NiO, bläulich grün.

Kobalthydroxydul, H_2CoO_2, ist rosenroth; Kobaltoxydul, CoO, olivengrün.

Kupferhydroxyd, H_2CuO_2, blaugrün; Kupferoxyd, CuO, schwarz.

Quecksilberhydroxyd ist nicht bekannt; Quecksilberoxyd, HgO, ist im krystallinischen Zustande orangenroth, im amorphen Zustande gelb.

Kupferhydroxydul, $H_2Cu_2O_2$, citronengelb; Kupferoxydul, Cu_2O, roth.

Quecksilberhydroxydul existirt nicht; Quecksilberoxydul, Hg_2O, ist schwarz.

Basen vom dreifachen Typus Wasser existiren nicht als Hydroxyde; ihre Oxyde sind:

Goldoxyd, Au_2O_3, ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver.

Wismuthoxyd, Bi_2O_3, ein hellgelber, in Wasser unlöslicher Körper.

Vom vierfachen Typus Wasser ist namentlich:

Platinhydroxyd, H_4PtO_4, ein gelbbraunes, in Wasser unlösliches Pulver. Platinoxyd, PtO_2, ist schwarz.

Vom sechsfachen Typus Wasser sind die Hydroxyde und Oxyde der Atompaare Aluminium, Eisen, Mangan und Chrom, in Wasser unlöslich.

Aluminiumhydroxyd, $H_6Al_2O_6$, ist eine amorphe weisse Substanz, unlöslich in Wasser.

Aluminiumoxyd, $Al_2O_3 = H_6Al_2O_6 - 3H_2O$, ist künstlich dargestellt ein krystallinisches weisses Pulver. Natürlich findet es sich als Korund in Krystallen des hexagonalen Systems.

Eisenhydroxyd, $H_6Fe_2O_6$, ist künstlich dargestellt eine voluminöse braune Masse. Abänderungen mit weniger Wassergehalt, also dem Anhydrit sich nähernd, finden sich in der Natur als Brauneisenerz.

Eisenoxyd, $Fe_2O_3 = H_6Fe_2O_6 - 3H_2O$, ist ein rothes Pulver; das natürlich vorkommende bildet als Rotheisenerz Krystalle des hexagonalen Systems.

Manganhydroxyd, $H_6Mn_2O_6$, ist nicht bekannt; dagegen kommt in der Natur unter dem Namen Manganit eine Verbindung vor, welche sich in Bezug auf Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt dem Manganoxyd, also dem Anhydrit der Basis nähert, von der Zusammensetzung $H_2Mn_2O_4 = Mn_2O_3 + H_2O$, von braunem Pulver.

Manganoxyd, Mn_2O_3, bildet künstlich dargestellt ein schwarzes Pulver; in der Natur findet es sich als Braunit.

Chromhydroxyd, $H_6Cr_2O_6$, ist ein bläulich graugrünes Pulver.

Chromoxyd, $Cr_2O_3 = H_6Cr_2O_6 - 3H_2O$, bildet glänzend grünschwarze Krystalle oder ein grünes Pulver.

4. Die Sauerstoffsalze.

Die Sauerstoffsalze entstehen aus einem oder mehreren Molekülen Wasser, wenn ein Theil des Wasserstoffs durch ein elektronegatives, ein anderer Theil durch ein elektropositives Radical ersetzt wird; oder: die Sauerstoffsalze entstehen aus Säuren, wenn der Wasserstoff durch ein elektropositives Radical ganz oder zum Theil ersetzt wird; im ersten Falle entstehen normale, im zweiten Falle saure Salze; oder:

Die Sauerstoffsalze entstehen aus Basen, wenn der Wasserstoff durch ein elektronegatives Radical ganz oder zum Theil ersetzt wird; im ersten Falle entstehen normale, im zweiten Falle basische Salze; oder:

Die Sauerstoffsalze entstehen durch gegenseitige Einwirkung von Basen auf Säuren unter Ausscheidung von Wasser.

Die Namen der Salze bildet man auf zweierlei Weise: entweder fügt man zu dem Namen des Metalloxyds ein von dem Namen der Säure abgeleitetes Adjectiv als Attribut, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd, oder man bildet ein zusammengesetztes Substantiv, dessen Gattungsbegriff durch Ableitung vermittelst at oder it von der Säure, der Artbegriff dagegen von dem Metall gebildet ist, z. B. Kupfersulfat. Die Präfixe „Ueber" und „Unter" werden bei letzterer Bezeichnungsweise durch die entsprechenden griechischen Präfixe „Hyper" und „Hypo" vertreten.

Die wichtigsten der Sauerstoffsalze, geordnet nach den Säuren, auf welche sie zurückgeführt werden, sind folgende:

Die Nitrate oder salpetersauren Salze sind auf ein oder mehrere Moleküle Salpetersäure zurückzuführen; die normalen Nitrate sind alle in Wasser löslich.

Farblos sind:

Kaliumnitrat, KNO_3, gemeiner oder Kalisalpeter, salpetersaures Kali.

Natriumnitrat, $NaNO_3$, Chili- oder Natronsalpeter, salpetersaures Natron.

Ammoniumnitrat, H_4NNO_3, salpetersaures Ammoniumoxyd.

Silbernitrat, $AgNO_3$, salpetersaures Silberoxyd, Höllenstein.

Calciumnitrat, CaN_2O_6, salpetersaure Kalkerde (Mauersalpeter).

Baryumnitrat, BaN_2O_6, salpetersaure Baryterde.

Strontiumnitrat SrN_2O_6, salpetersaure Strontianerde.

Bleinitrat, PbN_2O_6, salpetersaures Bleioxyd.

Mercurinitrat, HgN_2O_6, salpetersaures Quecksilberoxyd, zerfliesslich.

Mercuronitrat, $Hg_2N_2O_6$, salpetersaures Quecksilberoxydul, bildet mit 2 Molekülen Krystallwasser luftbeständige Krystalle.

Wismuthnitrat, $2BiN_3O_9$, $9H_2O$, salpetersaures Wismuthoxyd.

Farbig sind:

Kobaltnitrat, $CoN_2O_6, 6H_2O$, von carmoisinrother Farbe.

Kupfernitrat, $CuN_2O_6, 3H_2O$, von blauer Farbe.

Ferrinitrat, $Fe_2N_6O_{18}$, von brauner Farbe.

Die Hypochlorite oder unterchlorigsauren Salze zersetzen sich sehr leicht unter Freiwerden von Chlor, weshalb sie als Bleich- und Desinfectionsmittel angewandt werden.

Kaliumhypochlorit, $KClO$, unterchlorigsaures Kali.

Natriumhypochlorit, $NaClO$, unterchlorigsaures Natron.

Calciumhypochlorit, $CaCl_2O_2$, unterchlorigsaure Kalkerde, der wesentliche Bestandtheil des Chlorkalks.

Die Chlorate oder chlorsauren Salze sind alle in Wasser löslich; sie zersetzen sich leicht durch Abgabe von Sauerstoff.

Kaliumchlorat, $KClO_3$, chlorsaures Kali.

Die Hypermanganate oder übermangansauren Salze sind in Wasser mit rother Farbe löslich; sie zersetzen sich leicht durch Abgabe von Sauerstoff.

Kaliumhypermanganat, $KMnO_4$, übermangansaures Kali, braune Nadeln, die sich mit tiefpurpurrother Farbe in Wasser lösen.

Die Sulfate oder schwefelsauren Salze können als einfache und Doppelsalze unterschieden werden:

1. Einfache Salze.

A. In Wasser unlöslich, von weisser Farbe sind:

Baryumsulfat, $BaSO_4$, schwefelsaure Baryterde, findet sich in der Natur als Schwerspath.

Strontiumsulfat, $SrSO_4$, schwefelsaure Strontianerde, führt als Mineral den Namen Cölestin.

Bleisulfat, $PbSO_4$, schwefelsaures Bleioxyd, als Mineral Bleivitriol oder Vitriolbleierz.

B. Schwerlöslich in Wasser, von weisser Farbe:

Calciumsulfat, $CaSO_4$, schwefelsaure Kalkerde; es ist in kaltem und heissem Wasser ziemlich gleich löslich, und zwar bedarf 1 Theil ungefähr 400 Theile Wasser. Im wasserfreien Zustande bildet es das Mineral „Anhydrit"; mit 2 Molekülen Krystallwasser, also von der Zusammensetzung $CaSO_4, 2H_2O$, findet es sich im Mineralreich als „Gyps".

C. Mehr oder weniger leicht löslich, eine farblose Lösung gebend:

Kaliumsulfat oder schwefelsaures Kali existirt als normales und als saures Salz; das normale Salz hat die Zusammensetzung K_2SO_4, das saure die Zusammensetzung $HKSO_4$; letzteres ist leichter löslich als das erstere.

Natriumsulfat, Na_2SO_4, schwefelsaures Natron, Glaubersalz, nimmt beim Krystallisiren aus der wässerigen Lösung je nach der Temperatur verschiedene Mengen von Wasser auf; unter 20° krystallisirt es mit 10 Molekülen Krystallwasser; den höchsten Grad der Löslichkeit hat es bei 33°, den geringsten bei 0°.

Ammoniumsulfat, $(H_4N)_2SO_4$, schwefelsaures Ammoniumoxyd oder schwefelsaures Ammoniak.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, schwefelsaure Talkerde, Bittersalz, nimmt beim Krystallisiren verschiedene Mengen von Wasser auf; das siebenfach gewässerte ist das gewöhnliche Salz.

Zinksulfat, $ZnSO_4$, schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol, nimmt ebenfalls verschiedene Mengen von Krystallwasser auf; das gewöhnliche Salz enthält 7 Moleküle.

Manganosulfat, $MnSO_4$, schwefelsaures Manganoxydul, bildet mit verschiedenen Mengen Wasser farblose (bisweilen schwach rosenrothe) Krystalle, und zwar nimmt es unter + 6° 7 Moleküle, bei gewöhnlicher Temperatur 5 Moleküle Wasser auf.

Aluminiumsulfat, $Al_2S_3O_{12}$, schwefelsaure Thonerde, bildet mit 18 Molekülen Wasser Krystalle.

D. Mehr oder weniger leicht löslich, eine farbige Lösung gebend:

Kobaltsulfat, $CoSO_4, 7H_2O$, schwefelsaures Kobaltoxydul, carmoisinroth.

Nickelsulfat, $NiSO_4, 7H_2O$, schwefelsaures Nickeloxydul, smaragdgrün.

Kupfersulfat, $CuSO_4$, schwefelsaures Kupferoxyd, bildet im wasserfreien Zustande ein weisses Pulver. Mit Wasser übergossen nimmt das Pulver eine blaue Farbe an, und löst sich auf; es nimmt beim Krystallisiren je nach der obwaltenden Temperatur verschiedene Mengen Wasser auf; der gewöhnliche Kupfervitriol ist $CuSO_4, 5H_2O$.

Ferrosulfat, $FeSO_4$, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, ist im wasserfreien Zustande ein weisses Pulver, krystallisirt aber mit verschiedenen Mengen von Wasser. Der gewöhnliche Eisenvitriol ist von der Zusammensetzung $FeSO_4, 7H_2O$, von blassblauer Farbe; die Lösung sowie die Krystalle nehmen leicht in Folge einer höheren Oxydation durch den Sauerstoff der Luft eine grüne und darauf eine gelbbraune Färbung an.

Ferrisulfat, $Fe_2S_3O_{12} = Fe_2(SO_4)_3$, schwefelsaures Eisenoxyd, bildet ein gelblichweisses amorphes Pulver, welches in Wasser leicht mit röthlichgelber Farbe löslich ist.

Manganisulfat, $Mn_2S_3O_{12} = Mn_2(SO_4)_3$, ein dunkelgrünes Pulver, das sich mit Wasser leicht zersetzt.

Chromsulfat, $Cr_2S_3O_{12} = Cr_2(SO_4)_3$, schwefelsaures Chromoxyd,

existirt in mehreren Modificationen; die gewöhnliche ist eine grüne amorphe Masse.

2. Doppelsalze.

Von den Doppelsalzen sind die wichtigsten die Verbindungen der Sulfate der sechswerthigen Doppelatome Al_2, Fe_2, Mn_2, Cr_2 mit den Sulfaten der Alkalimetalle, namentlich Kalium und Ammonium. Sie krystallisiren leicht mit 24 Mol. Wasser in octaëdrischen Krystallen und führen im Allgemeinen den Namen Alaune. Die wichtigsten Alaune sind:

Die Aluminium- oder Thonerdealaune, K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $24\,H_2O$ und $(H_4N)_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $24\,H_2O$, farblos.

Die Chromalaune, K_2SO_4, $Cr_2(SO_4)_3$, $24\,H_2O$ und $(H_4N)_2SO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $24\,H_2O$, bilden dunkelviolette Octaëder, welche das Licht mit rubinrother Farbe durchlassen und in kaltem Wasser mit schmutzig blauer Farbe löslich sind.

Die Eisenalaune, von welchen der Ammoniakeisenalaun, $(H_4N)_2SO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $24\,H_2O$, der wichtigste ist, sind von blassamethystrother Farbe, zum Theil fast farblos.

Von den Manganaten oder mangansauren Salzen ist wichtig Kaliummanganat oder K_2MnO_4, mangansaures Kali; es bildet dunkelgrüne Krystalle von der Form des Kaliumsulfats, welche sich leicht in Wasser lösen.

Die Chromate oder chromsauren Salze sind gelb oder roth gefärbt; die Chromate der Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen nicht; Kaliumchromat (normales), K_2CrO_4, einfach chromsaures Kali bildet gelbe Krystalle des rhombischen Systems, gleichgestaltet mit denen des Kaliumsulfats und des Kaliummanganats.

Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$ ($= K_2CrO_4 + CrO_3$, also Kaliumchromat + Chromsäureanhydrit), bildet grosse gelbrothe Krystalle, die sich in Wasser mit prächtig gelbrother Farbe lösen.

Baryumchromat, $BaCrO_4$, chromsaurer Baryt, ein hellgelbes in Wasser unlösliches Pulver.

Bleichromat (normales), $PbCrO_4$, ein in Wasser unlösliches Pulver, das unter dem Namen Chromgelb in den Gewerben gebraucht wird. Das basische Bleichromat, Pb_2CrO_5 ($= PbO, PbCrO_4$), ist ein rothes krystallinisches Pulver.

Die Carbonate oder kohlensauren Salze sind theils in Wasser löslich, theils nicht.

A. In Wasser löslich sind die Carbonate der Alkalien:

Kaliumcarbonat (normales), K_2CO_3, kohlensaures Kali, Potasche, sehr leicht löslich in Wasser, von stark alkalischer Reaction.

Kaliumbicarbonat, $HKCO_3$, zweifach kohlensaures Kali, bildet luftbeständige Krystalle von schwach alkalischer Reaction.

Natriumcarbonat (normales), Na_2CO_3, kohlensaures Natron, Soda, leicht löslich in Wasser, aus welchem es sich nach Verhältniss der Temperatur mit verschiedenen Mengen Krystallwasser ausscheidet; die gewöhnliche Soda enthält 10 Moleküle Krystallwasser.

Natriumbicarbonat, $HNaCO_3$, doppelt kohlensaures Natron, verhält sich ähnlich dem entsprechenden Kaliumsalze.

Ammoniumcarbonat (normales) ist nur in Lösungen bekannt; das kohlensaure Ammoniak des Handels entspricht in seiner Zusammensetzung 5 Molekülen Wasser, $\left.\begin{matrix}(H_4N)_4\\3\,CO\end{matrix}\right\}O_5$, oder ist als $2\,(H_4N)_2CO_3 + CO_2$ aufzufassen; es bildet eine lockere, weisse, krystallinische Masse, welche stark nach Ammoniak riecht, und schon bei mässiger Wärme ohne zu schmelzen unzersetzt verdampft; in kaltem Wasser löst es sich zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf.

B. In Wasser unlöslich sind alle übrigen Carbonate; die meisten lösen sich in Wasser, welches Kohlensäure enthält. Die wichtigsten sind:

1. Farblos oder weiss:

Baryumcarbonat, $BaCO_3$, kohlensaurer Baryt, als Mineral Witherit.

Strontiumcarbonat, $SrCO_3$, kohlensaure Strontianerde, als Mineral Strontianit.

Calciumcarbonat, $CaCO_3$, kohlensaure Kalkerde, in der Natur in den beiden Modificationen Kalkspath, im hexagonalen System krystallisirend, und Aragonit in Krystallen des rhombischen Systems.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, kohlensaure Talkerde, in der Natur als Talkspath.

Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, kohlensaures Zinkoxyd, in der Natur als Zinkspath oder Kohlengalmei.

Mangancarbonat, $MnCO_3$, kohlensaures Manganoxydul, in der Natur als Manganspath.

Ferrocarbonat, $FeCO_3$, kohlensaures Eisenoxydul, in reinem Zustande weiss, als Mineral Spatheisenstein meist von bräunlicher Farbe.

Bleicarbonat, $PbCO_3$, kohlensaures Bleioxyd, in der Natur Bleispath; die im Handel als Bleiweiss vorkommenden Bleicarbonate sind Gemenge verschiedener basischer Salze.

2. Farbig ist:

Kupfercarbonat, im normalen Zustande nicht bekannt; dagegen finden sich in der Natur basische Salze von zweifacher Zu-

sammensetzung, welche auch künstlich dargestellt werden können:

Malachit, vom vierfachen Typus Wasser, oder als Verbindung von 1 Molekül normalem Kupfercarbonat mit 1 Molekül Kupferhydroxyd aufzufassen, $\left.\begin{matrix}Cu_2\\H_2, CO\end{matrix}\right\}O_4 = CuCO_3, H_2CuO_2$, von grüner Farbe.

Kupferlasur, vom sechsfachen Typus Wasser, oder als Verbindung von 2 Molekülen normalem Kupfercarbonat und 1 Molekül Kupferhydroxyd aufzufassen: $\left.\begin{matrix}Cu_3\\H_2, 2CO\end{matrix}\right\}O_6 = 2CuCO_3, H_2CuO_2$, von blauer Farbe.

Die Phosphate oder phosphorsauren Salze.

Es ist bei Gelegenheit der Erwähnung der Phosphorsäure schon erwähnt worden, dass diese Säure je nach der Zahl der Basismoleküle, welche zu ihr in Beziehung treten, in drei Modificationen erscheint; ebenso zerfallen die phosphorsauren Salze in die drei Modificationen:

Gewöhnlich phosphorsaure Salze von der Constitution M_3PO_4,
Pyrophosphorsaure Salze von der Constitution . . . $M_4P_2O_7$,
Metaphosphorsaure Salze von der Constitution . . . MPO_3,

wo M ein einwerthiges Metall oder Wasserstoff bezeichnet. Hiernach zerfallen die gewöhnlich phosphorsauren Salze in normale Salze, sobald alle 3 At. M durch Metalle vertreten sind, und saure Salze, sobald 2 oder 1 At. M durch ein Metall vertreten ist, die übrigen aber durch Wasserstoff, z.B. Na_3PO_4; Na_2HPO_4; NaH_2PO_4. Die pyrophosphorsauren Salze und die metaphosphorsauren Salze entstehen durch Glühen der sauren gewöhnlich phosphorsauren Salze, indem die Elemente von Wasser austreten.

Die wichtigsten Phosphate sind:

Natriumphosphat, HNa_2PO_4, $12H_2O$, gewöhnliches phosphorsaures Natron.

Natriumammoniumphosphat, $HNaH_4NPO_4$, $4H_2O$, phosphorsaures Natronammoniak, gewöhnlich Phosphorsalz genannt.

Calciumphosphat, $Ca_3P_2O_8$ (zurückzuführen auf 2 Mol. Phosphorsäure, $2H_3PO_4 = H_6P_2O_8$, in welchen die 6 At. Wasserstoff durch 3 At. Calcium vertreten sind), normale phosphorsaure Kalkerde, unlöslich in Wasser, bildet den Hauptbestandtheil des Minerals Apatit und der thierischen Knochen. — Das saure Calciumphosphat, $H_4CaP_2O_8$, ist löslich in Wasser und der wesentliche Bestandtheil des unter dem Namen Superphosphat im Handel vorkommenden Düngmittels.

Magnesiumammoniumphosphat, MgH_4NPO_4, $6H_2O$, ist sehr schwierig in Wasser löslich.

Die Borate oder borsauren Salze sind auf die Borsäure, H_3BO_3, zurückzuführen. Die wichtigsten sind:

Natriumborat oder zweifach borsaures Natron, Borax, von der Zusammensetzung $Na_2B_4O_7$, $= \left.\begin{matrix}Na_2\\B_4\end{matrix}\right\}O_7$, oder in 3 Molekülen $Na_6B_{12}O_{21}$ $= 2\,Na_3BO_3 + 5\,B_2O_3$, also 2 Mol. normales Natriumborat verbunden mit 5 Mol. Borsäureanhydrit.

Silicate oder kieselsaure Salze.

Silicate existiren in grosser Zahl im Mineralreiche. Für die Chemie, besonders für den Unterricht in der Chemie, sind aber vornehmlich diejenigen von Bedeutung, welche in Säuren oder in Wasser löslich sind. Von diesen letzteren sind die wichtigsten:

Zinksilicat, Zn_2SiO_4, H_2O, kieselsaures Zinkoxyd, unlöslich in Wasser, aber aufschliessbar durch Säuren.

Kaliumsilicat ist nach Verhältniss des darin enthaltenen Kaliums in Wasser mehr oder weniger leicht löslich. Das sogenannte Wasserglas, $K_2Si_4O_9$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Unter Glas versteht man Mischungen verschiedener Silicate, welche amorph erstarren und in Wasser sowie in Säuren unlöslich sind.

5. Anomale Sauerstoffverbindungen.

Unter dieser Bezeichnung kann man diejenigen Sauerstoffverbindungen zusammenfassen, welche weder Wasser, noch Säuren, noch Basen, noch Anhydrite von Säuren oder Basen, noch Salze sind. Sie sind ungesättigte Verbindungen, und können daher zum Theil als Radicale auftreten. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie theils Verbindungen des Sauerstoffs mit Nichtmetallen, theils Verbindungen des Sauerstoffs mit Metallen.

A. Die wichtigsten Verbindungen der Nichtmetalle mit Sauerstoff sind:

Stickstoffoxydul, N_2O, ein farbloses Gas, welches eingeathmet berauschend wirkt, und daher Lustgas genannt wird.

Stickstoffoxyd, NO, ist ein permanentes farbloses Gas vom Volumengewicht $\frac{14 + 16}{2} = 15$. Es entsteht namentlich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle; man kann es daher darstellen, wenn Kupfer mit Salpetersäure in einer Retorte auf einander einwirken und das dadurch entstehende farblose Gas in einer mit Wasser gesperrten umgekehrten Vorlage aufgefangen wird. Die Erklärung dieses chemischen Processes wird später folgen.

Versuch. Lässt man zu dem Stickoxydgas atmosphärische Luft oder freien Sauerstoff hinzutreten, so färbt es sich braun, indem es sich in Stickstoffsuperoxyd (auch fälschlich Untersalpetersäure genannt) verwandelt.

Das Stickstoffsuperoxyd, NO_2, das Radical der Salpetersäure, bildet bei sehr niedriger Temperatur farblose Krystalle, welche bei — 12° schmelzen und bei gewöhnlicher Temperatur in einen braunen Dampf übergehen.

Das Kohlenoxydgas, CO, ein farbloses, geruchloses, permanentes, brennbares Gas vom Volumengewicht $\frac{12 + 16}{2} = 14$. Es ist höchst giftig. Es bildet sich namentlich häufig dadurch, dass Kohlensäureanhydrit mit glühenden Kohlen in Berührung tritt, nach der Formel $CO_2 + C = 2CO$.

B. Die wichtigsten anomalen Sauerstoffverbindungen der Metalle sind:

Bleisuboxyd, Pb_2O, in reinem Zustande ein schwarzes Pulver, welches der wesentliche Bestandtheil der grauen Häutchen ist, die sich beim Schmelzen von Blei an der atmosphärischen Luft bilden.

Bleisuperoxydul oder Mennige, Pb_3O_4, ein Pulver von tief orangerother Farbe.

Bleisuperoxyd, PbO_2, ein dunkelbraunes Pulver.

Mangansuperoxyd, MnO_2, findet sich in der Natur als Braunstein, Pyrolusit oder Weichmanganerz von dunkelgrauer Farbe. Da er sich durch Abgabe von Sauerstoff leicht zersetzt, so findet er in den Gewerben und in der wissenschaftlichen Chemie vielfache Anwendung.

Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4, oder Fe_2O_3, FeO bildet den in der Natur vorkommenden Magneteisenstein, und künstlich dargestellt den Hammerschlag. Als eine Abänderung des Magneteisensteins insofern als das Eisenoxyd durch Chromoxyd vertreten ist, ist der Chromeisenstein, Cr_2O_3, FeO, anzusehen.

II. Schwefelverbindungen vom Typus Wasser.

Versuch. In ein nicht zu weites Probirröhrchen bringe man etwas Schwefel und darüber etwas Eisenfeilspähne; erhitzt man zunächst die Eisenfeilspähne und hierauf auch den darunterliegenden Schwefel, so erfolgt bald ein Erglühen des Eisens, wodurch es sich in eine graue spröde Substanz verwandelt, die aus 1 At. Eisen und 1 At. Schwefel besteht, also FeS, entsprechend dem Eisenoxydul, FeO, oder dem Wasser, H_2O, wovon H_2 durch das zweiwerthige Eisenatom und O durch das gleichfalls zweiwerthige Schwefelatom ersetzt ist.

Versuch. Nachdem das Schwefeleisen oder Ferrosulfid erkaltet ist, giesse man etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu; es erfolgt ein Auf-

brausen und die Entwickelung eines höchst übelriechenden Gases, des Schwefelwasserstoffs, H_2S, in seiner Zusammensetzung dem Wasser entsprechend, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Die Zersetzung findet nach nachstehender Formel statt: $FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$; die Zersetzungsproducte sind also Schwefelwasserstoff und das Sauerstoffsalz Ferrosulfat.

Versuch. Hält man über und in das Probirröhrchen, in welchem sich der Schwefelwasserstoff entwickelt, einen Streifen Filtrirpapier, welcher vorher in eine Lösung von Bleinitrat oder Silbernitrat getaucht worden ist, so färbt er sich schwarz durch Bildung von Bleisulfid oder Silbersulfid, indem das Metall des Salzes und der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ihre Stelle vertauschen. Die Zersetzungen finden nach den Formeln statt:

$H_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S + 2HNO_3$, und $H_2S + PbN_2O_6 = PbS + 2HNO_3$.

Die Schwefelverbindungen vom Typus Wasser entsprechen in ihrer Constitution namentlich dem Wasser und den Anhydriten der Basen und der Säuren, in einzelnen Fällen den Basen und den Salzen. Die den Oxyden entsprechenden Metallverbindungen werden, analog den Chloriden, Jodiden u. s. w., Sulfide genannt.

A. Die wichtigsten Verbindungen der Nichtmetalle mit Schwefel sind:

Schwefelwasserstoff, H_2S, von dem Volumengewichte $\frac{2 + 32}{2} = 17$, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stark nach faulen Eiern riechendes Gas, welches sich im Verhältniss von 3 Volumen zu 1 Volumen in kaltem Wasser löst. Durch starken Druck lässt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, welche bei sehr grosser Kälte krystallinisch erstarrt.

Schwefelkohlenstoff (oder Schwefelalkohol), CS_2, also dem Kohlensäureanhydrit (CO_2) entsprechend, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, sehr dünne Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht, von höchst unangenehmem Geruch, unlöslich in Wasser; ihr Volumengewicht (Wasser = 1) ist 1·27, also schwerer als Wasser. Für Fette, Harze, namentlich auch für Kautschuk und Schwefel ist der Schwefelkohlenstoff ein treffliches Lösungsmittel.

Dreifach-Schwefelantimon, Sb_2S_3, bildet als krystallinische Modification das Mineral Grauspiessglanzerz von grauer Farbe; als unkrystallinische oder amorphe Modification ist es eine dunkelbleigraue Masse, welche das Licht mit rother Farbe durchlässt, oder ein rothbraunes Pulver.

Dreifach-Schwefelarsen, As_2S_3, findet sich in der Natur als gelbe

Arsenblende oder Auripigment; künstlich dargestellt ist es ein gelbes Pulver.

B. Die wichtigsten Verbindungen der Metalle mit Schwefel sind:

a) Mehr oder weniger leicht löslich in Wasser.

Kaliumsulfid, K_2S; Natriumsulfid, Na_2S; Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$; Baryumsulfid BaS; Strontiumsulfid, SrS; Calciumsulfid, CaS; die letzteren zersetzen sich mit Wasser leicht, indem dadurch Hydrosulfide entstehen, z. B. BaH_2S_2, entsprechend dem Baryumhydroxyd u. s. w.

b) Unlöslich in Wasser sind vornehmlich:

Von schwarzer Farbe sind Eisensulfür (dem Eisenoxydul entsprechend), FeS; Kobaltsulfür, CoS; Nickelsulfür, NiS; Bleisulfid, PbS; Kupfersulfür, Cu_2S; Kupfersulfid, CuS; Quecksilbersulfür, Hg_2S; amorphes Quecksilbersulfid, HgS; Silbersulfid, Ag_2S; Platinsulfid, PtS_2.

Von gelber Farbe ist Cadmiumsulfid, CdS.

Von brauner Farbe Goldsulfid, Au_2S_3.

Von rother Farbe ist das krystallinische Quecksilbersulfid, HgS, welches durch Sublimation des schwarzen amorphen Quecksilbersulfids erhalten werden kann, und unter dem Namen Zinnober als Malerfarbe bekannt ist.

C. Verbindungen vom Typus Ammoniak.

Versuch. Man reibe Ammoniumchlorid, NH_4Cl, in einer Reibschale mit Kaliumhydroxyd oder Calciumhydroxyd zusammen: es entsteht ein Gas von durchdringendem gewürzhaftem Geruch, Ammoniak, nach der Zersetzungsformel:

$$NH_4Cl + HKO = KCl + NH_3 + H_2O,$$

oder

$$2NH_4Cl + H_2CaO_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Das Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; durch starken Druck unter gleichzeitiger Einwirkung einer niederen Temperatur verdichtet es sich zu einer dünnen Flüssigkeit vom specif. Gew. 0·76. Das Volumengewicht des Ammoniakgases ist $\frac{3 \times 1 + 14}{2} = 8{\cdot}5$. Das Ammoniakgas wird in grosser Menge von Wasser absorbirt; 1 Volumen Wasser absorbirt bei 15° 727 Volumen Ammoniakgas und bildet hiermit eine Flüssigkeit, die unter dem Namen Salmiakgeist bekannt ist und die Eigenschaften des Gases hat (vergl. S. 33).

Zu dem Typus Ammoniak gehören ausser dem Ammoniak selbst

nur sehr wenige anorganische Stoffe. Die wichtigsten sind Phosphorwasserstoffgas, H_3P; Arsenwasserstoffgas, H_3As; und Antimonwasserstoffgas, H_3Sb.

D. Verbindungen vom Typus Kohlenwasserstoff.

Die Verbindungen vom Typus Kohlenwasserstoff, welche in ihren einfachen Formen Verbindungen von vier einwerthigen Atomen eines elektropositiven Stoffes mit einem vierwerthigen Atom eines elektronegativen Stoffes sind, haben für die Chemie der anorganischen Körper nur eine geringe Bedeutung, eine desto grössere dagegen für die Chemie der organischen Verbindungen. Nicht einmal der Kohlenwasserstoff selbst, H_4C, auch Grubengas oder Sumpfgas genannt, kann im eigentlichen Sinne als anorganischer Körper bezeichnet werden.

ZWEITER THEIL.

SYSTEMATISCHE ÜBERSICHT

DER

CHEMISCHEN PROCESSE.

Die chemischen Körper zeigen unter besonderen Umständen, z. B. bei Einwirkung von besonderen Wärmegraden, oder von Licht, oder von Elektricität, ein Bestreben sich mit einander zu verbinden, oder, wenn sie verbunden sind, sich von einander zu trennen, oder ihre Bestandtheile mit denjenigen anderer Körper zu vertauschen. Man schreibt diese Veränderungen einer besonderen Kraft, der chemischen Anziehungskraft oder Affinität, zu. Diese Affinität ist nach den besonderen Umständen verschieden. So hat z. B. Eisen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Abschluss aller anderen Körper keine Verwandtschaft zum Sauerstoff; man kann daher Eisen in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur beliebige Zeit lang liegen lassen, ohne dass eine chemische Veränderung eintritt; dagegen zieht es begierig Sauerstoff an, wenn es mit demselben der Glühhitze ausgesetzt wird; ebenso bleibt Eisen, sobald es bei gewöhnlicher Temperatur in luftfreiem (ausgekochtem) Wasser liegt, bei Abschluss des Luftzutritts ungeändert, dagegen nimmt es Sauerstoff und zugleich Wasser auf, wenn es in Wasser liegt, zu welchem die atmosphärische Luft Zutritt hat, oder sich in Räumen befindet, deren Luft Wasserdämpfe enthält.

Wenn man die atomistische Theorie genau festhält, so würde es nicht richtig sein zu sagen, dass z. B 1 Mol. Quecksilberoxyd sich beim Erhitzen in 1 At. Quecksilber und 1 At. Sauerstoff zerlegt, ebenso wenig wie es richtig sein würde zu sagen, dass 1 Mol. Wasser sich durch den elektrischen Strom in 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zerlegt; denn da die atomistische Theorie keine Atome im freien Zustande kennt, sondern nur Moleküle, so muss am Schluss des Processes nicht 1 At., sondern 1 Mol. Sauerstoff erscheinen. Hiernach müsste man die Zersetzung des Quecksilberoxyds nach atomistischer Anschauung durch die Formel:

$$HgO + HgO = HgHg + OO$$

ausdrücken und den Process so erklären, dass aus dem zweiten Molekül

Quecksilberoxyd Hg an die Stelle des O in dem ersten Molekül Quecksilberoxyd tritt, und dass das ausgeschiedene O sich an die Stelle des aus dem zweiten Molekül Quecksilberoxyd ausgetretenen Hg setzt; in ähnlicher Weise müsste die Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom nach atomistischer Anschauung durch die Gleichung:

$$H_2O + H_2O = H_2 + H_2 + OO$$

ausgedrückt werden.

Diese Ausdrucksweise hat aber zweierlei gegen sich:

1) Ist die Schreibweise umständlich und muthet dem Rechner zu, dass er die Atomgewichte verdoppele und mit diesen grösseren Zahlen rechne. Denn hat man z. B. zu berechnen, wieviel Sauerstoff man durch Erhitzen von 5 Gramm Quecksilberoxyd erhält, so würde sich bei Anwendung der Formel $HgO + HgO = HgHg + OO$ oder $2\,HgO = 2\,Hg + 2\,O$ die Rechnung folgendermaassen herausstellen:

$$\begin{array}{rcl} Hg = 200, & \text{folglich} & 2\,Hg = 400 \\ O = 16, & \text{„} & 2\,O = 32 \\ \hline HgO = 216, & \text{folglich} & 2\,HgO = 432; \end{array}$$

aus 432 g Quecksilberoxyd erhält man 32 g Sauerstoff; wieviel Sauerstoff erhält man aus 5 g Quecksilberoxyd?

$$432 : 32 = 5 : x;\ x = \frac{5 \,.\, 32}{432} = \frac{160}{432} = 0{\cdot}37 \text{ g Sauerstoff.}$$

Wendet man dagegen die Gleichung $HgO = Hg + O$ an, so ist die Rechnung folgende:

$$\begin{array}{rcl} Hg & = & 200 \\ O & = & 16 \\ \hline HgO & = & 216; \end{array}$$

aus 216 g Quecksilberoxyd erhält man 16 g Sauerstoff; wieviel Sauerstoff erhält man aus 5 g Quecksilberoxyd?

$$216 : 16 = 5 : x;\ x = \frac{5 \,.\, 16}{216} = \frac{80}{216} = 0{\cdot}37 \text{ g Sauerstoff.}$$

2) Berücksichtigt die streng theoretische Ausdrucksweise die Qualität der Stoffe zu wenig und stellt die Endresultate des Vorganges dem Auge nicht deutlich genug vor. Denn es ist nicht zu verkennen, dass dem nicht von hypothetischen Sätzen beeinflussten Beobachter beide obengenannten Processe nicht als Substitutionen, sondern als Trennungen erscheinen, d. h. dass er diese Vorgänge folgendermaassen ausdrücken wird:

a. Das Quecksilberoxyd zerlegt sich beim Erhitzen in zwei einfache Stoffe: Quecksilber und Sauerstoff, und zwar in dem Gewichtsverhältniss von 1 Atom zu 1 Atom; b. Das Wasser wird durch den galvanischen Strom in zwei einfache Stoffe zerlegt, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar in dem Verhältniss von 2 Atomen zu 1 Atom.

Aus obigen beiden Gründen werden in den folgenden chemischen Gleichungen und in den Erläuterungen der chemischen Processe die Atome der einfachen Stoffe an der Stelle der Moleküle Berücksichtigung finden.

Nach der Zahl der Körper, welche als Resultat eines chemischen Processes erscheinen, im Verhältniss zur Zahl derjenigen Körper, welche vor Eintritt der chemischen Reaction vorhanden sind, kann man die chemischen Processe in drei Classen theilen:

1. Verbindungen sind solche Processe, in Folge deren aus zwei oder mehreren Körpern ein einziger Körper erzeugt wird; z. B.: $Pb + S = PbS$.
2. Zersetzungen sind solche Processe, in Folge deren ein Körper sich in zwei oder mehrere Körper zerlegt; z. B.: $H_2O = 2H + O$.
3. Wechselwirkungen sind Combinationen von Zersetzungs- und Verbindungsprocessen; wenn z. B. durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Zink Wasserstoff und Zinkchlorid entsteht, so muss das Chlor sich vom Wasserstoff trennen und sich mit dem Zink verbinden: es findet also ein Zersetzungs- und ein Verbindungsprocess statt. Andere Wechselwirkungsprocesse bestehen aus mehreren Zersetzungs- und mehreren Verbindungsprocessen, z. B. wenn (S. 50) Schwefelwasserstoff auf Bleinitrat einwirkt: $H_2S + PbN_2O_6 = PbS + 2HNO_3$. Wechselwirkungsprocesse sind also solche Processe, in Folge deren zwei oder mehrere Körper durch Vertauschung ihrer Bestandtheile sich in zwei oder mehrere neue Körper verwandeln.

I. Die Verbindungen.

Nachdem eine Uebersicht über die Körper, welche durch die chemischen Anziehungskräfte hervorgebracht werden, gewonnen ist, kann diese als Wegweiser dienen für die Experimente, welche zum Zweck der Bildung der Körper angestellt werden können. Wird zunächst die Frage aufgeworfen, welche Verbindungen aus zwei einfachen Stoffen bestehen, so sind dies ganz besonders die Verbindungen von Jod, Brom, Chlor, Fluor mit Wasserstoff, sowie mit Metallen, sodann das Wasser, die Anhydrite der Sauerstoffsäuren, die Metalloxyde und die Sulfide. Die zweite Frage würde sein, ob auch wirklich alle diese Körper durch unmittelbare Verbindung ihrer Bestandtheile entstehen können. Zur Beantwortung dieser Frage ist es zweckmässig, die erste Stelle in der Reihenfolge dem Schwefel zu geben, weil dieser Stoff bei gewöhnlicher und nicht allzu hoher Temperatur im starren, tropfbar flüssigen und gasförmigen Aggregatzustande existirt, und weil daher diese Versuche mit geringeren Schwierigkeiten ausgeführt werden können, als diejenigen, in welchen

gasförmige Körper veranlasst werden, Verbindungen einzugehen. Nachdem die Fragen in Betreff der Verbindung der einfachen Stoffe mit einfachen Stoffen beantwortet sind, wird die Untersuchung derjenigen Processe folgen, durch welche einfache Stoffe mit zusammengesetzten, und sodann zusammengesetzte mit zusammengesetzten Stoffen sich verbinden.

A. Verbindung der einfachen Körper mit einfachen Körpern.

1. Verbindung des Schwefels mit Metallen.

Versuch. (Vergl. S. 14.) In einem Probirröhrchen, dessen Gewicht vor dem Versuche ermittelt ist, erhitzt man Schwefel bis er siedet, trägt hierauf Blei in kleinen Stücken hinein und erhitzt weiter; das Blei verbindet sich unter Erhitzung, die bis zum lebhaften Glühen kommt, mit dem Schwefel und bildet eine dunkelgraue, spröde Masse. Sobald man z. B. auf 1 g Schwefel 5 g Blei anwendet, so bleibt Schwefel, nachdem der chemische Process stattgefunden hat, übrig; durch gelindes Erhitzen des ganzen Röhrchens kann der überschüssige Schwefel entfernt werden. Wenn man hierauf das Röhrchen mit dem Inhalt wiegt und von diesem Gewichte das Gewicht des Röhrchens abzieht, so erhält man, wenn der Versuch mit aller Sorgfalt ausgeführt ist, 5·77 g Schwefelblei oder Bleisulfid. Untersucht man nun, ob die erhaltene Verbindung der chemischen Formel PbS entspricht, so könnte man die Frage stellen: wenn Pb sich mit S verbindet, mit wieviel Schwefel müssten sich dann 5 g Blei verbinden? Da nun das Atomgewicht des Bleies 207 und das Atomgewicht des Schwefels 32 ist, so würde die Proportion aufgestellt werden:

$$\mathrm{Pb} : \mathrm{S} = 5 : x, \text{ oder } 207 : 32 = 5 : x,$$

also:

$$x = \frac{5 . 32}{207} = 0{\cdot}77 \text{ g Schwefel},$$

so dass hiernach das Bleisulfid 5·77 g wiegen würde — was mit dem obigen Resultate übereinstimmt. Das hierdurch dargestellte Bleisulfid findet sich in der Natur als Bleiglanz in Krystallen des regulären Systems und mit Spaltungsflächen parallel den Flächen des Würfels.

Versuch. (Vergl. S. 15.) In einem Probirröhrchen, dessen Gewicht ermittelt ist, erhitze man Schwefel bis zum Sieden, setze hierzu dünnes Kupferblech oder feine Kupferspähne, die vorher erhitzt worden sind, und erhitze weiter: beide Stoffe verbinden sich unter Erhitzung, die sich bis zum Glühen steigern kann, mit einander zu einer blauschwarzen,

spröden Masse. Sobald man Schwefel im Ueberschuss angewandt hat, vertreibe man den Ueberschuss durch gelindes Erwärmen des ganzen Probirröhrchens, wobei man Zutritt der atmosphärischen Luft zu vermeiden hat. Wenn man z. B. zu 2 g Schwefel 4 g Kupfer hinzugesetzt hat, so erhält man, nach Verdampfung des überschüssigen Schwefels, 5 g Schwefelkupfer, so dass hiernach die Verbindung auf 4 g Kupfer 1 g Schwefel enthält. Will man nun die Formel für die Verbindung feststellen, so dividirt man mit dem Atomgewichte von Kupfer (63·4) in 4 g und mit dem Atomgewichte von Schwefel (32) in 1 g, und erhält dadurch das Verhältniss der Anzahl der Atome, welche sich mit einander verbunden haben. Da nun $\frac{4}{63{\cdot}4} = 0{\cdot}06$ und $\frac{1}{32} = 0{\cdot}03$ ist, so würde das Resultat sein, dass in dem dargestellten Schwefelkupfer 0·06 Atome Kupfer und 0·03 Atome Schwefel mit einander verbunden sind; da ferner die Atomtheorie keine Bruchtheile von Atomen duldet, und da es bei diesen Berechnungen nicht auf absolute, sondern nur auf relative Mengen ankommt, so wird man durch Multiplication mit 100 zu dem Resultate gelangen, dass das dargestellte Schwefelkupfer 6 Atome Kupfer und 3 Atome Schwefel, oder 2 Atome Kupfer und 1 Atom Schwefel enthält. Die chemische Formel für die Verbindung ist also Cu_2S, Kupfersulfür, in der Constitution dem Kupferoxydul, Cu_2O, entsprechend. Die Verbindung findet sich in der Natur als Kupferglanz.

Versuch. (Vergl. S. 14.) Wenn man 5 bis 6 g Quecksilber mit 1 g Schwefel in einem Probirröhrchen erhitzt, bis der Schwefel anfängt dickflüssig zu werden, so erfolgt plötzlich unter heftigem Prasseln die Verbindung zu einer schwarzen ins Rothe spielenden Masse, welche ein Gemenge von schwarzem amorphen Quecksilbersulfid, krystallinischem rothen Quecksilbersulfid und freiem Schwefel ist. Wenn man diese Masse längere Zeit erhitzt, so sublimirt sie und setzt sich an dem kälteren Theile der Röhre als rother krystallinischer Zinnober an, während der überschüssige Schwefel als Dampf entweicht. Bei Anwendung von 5 Gewichtstheilen Quecksilber erhält man 5·8 Gewichtstheile Zinnober; es ist also der Zinnober eine Verbindung von 5 Gewichtstheilen Quecksilber mit 0·8 Gewichtstheilen Schwefel. Dividirt man mit dem Atomgewicht des Quecksilbers (200) in 5, und mit dem Atomgewicht des Schwefels (32) in 0·8, so erhält man das Verhältniss der Anzahlen von Atomgewichten, welche sich mit einander verbunden haben: $\frac{5}{200} = 0{\cdot}025$ und $\frac{0{\cdot}8}{32} = 0{\cdot}025$; es sind also in dem Quecksilbersulfid gleiche Anzahlen von Atomen Quecksilber und Schwefel mit einander verbunden, so dass die chemische Formel der Verbindung HgS ist.

Schon durch blosses Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel gehen beide eine chemische Verbindung zu schwarzem Quecksilbersulfid ein; doch erfordert dies Verfahren eine lange Zeit; bei der technischen Be-

reitung des Zinnobers wird dieses Verhalten angewandt; das gewonnene amorphe Quecksilbersulfid muss hierauf durch Sublimation in krystallinisches umgewandelt werden.

Versuch. In einem Probirröhrchen oder einem Kolben bringe man Schwefel zum Sieden und halte Zinnfolie (Stanniol) in die Dämpfe; oder man setze zu Zinn, welches in einem Tiegel über den Schmelzpunkt erhitzt ist, Schwefel; die unter Erhitzung sich bildende schwarzgraue krystallinische Masse ist Schwefelzinn oder Zinnsulfür von der Zusammensetzung SnS; da $Sn = 118$ und $S = 32$ ist, so ist das Molekulargewicht von Zinnsulfür 150; es enthält also 78·67 Proc. Zinn und 21·33 Proc. Schwefel.

Versuch. Wird ein Stückchen Natrium in einem eisernen Löffelchen bis zum Brennen an der Luft erhitzt und sodann in einen Glaskolben gehalten, in welchem Schwefel bis zum Sieden erhitzt ist, so brennt es lebhaft fort, und verwandelt sich in Natriumsulfid, dessen Zusammensetzung sehr von dem Mengenverhältnisse der auf einander einwirkenden Stoffe abhängig ist. Das Natriumsulfid, Na_2S, enthält auf 2 Atome Natrium 1 Atom Schwefel, und ist also von gleicher Constitution wie das Natriumoxyd. — Auch beim Erwärmen von Schwefel mit Natrium vereinigen sich beide Stoffe unter lebhafter Feuererscheinung. — Aehnlich wie das Natrium verhält sich das Kalium.

Versuch. Eisen geht erst bei einer Temperatur, die höher als der Siedepunkt des Schwefels ist, Verbindung mit dem Schwefel ein. Das Einfach-Schwefeleisen kann man darstellen, wenn man in einem Tiegel Eisenfeile mit Schwefel in dem Verhältniss von 1 Atom zu 1 Atom mischt, oder Eisenfeile über Schwefel schichtet und den Tiegel von oben herab erhitzt, indem man den Tiegel in kalte Kohlen stellt und über denselben glühende Kohlen anhäuft, so dass die Hitze von oben nach unten sich fortpflanzt; letzteres ist zweckmässig, damit das Eisen früher und höher erhitzt wird als der Schwefel, welcher im entgegengesetzten Falle verdampfen würde, ehe das Eisen die zum Eingehen der Verbindung nöthige Temperatur erhalten hat. Das hierdurch dargestellte Einfach-Schwefeleisen ist von grauer Farbe, und wird namentlich zur Darstellung von Schwefelwasserstoff angewandt.

Wenn Schwefel gegen eine zum Rothglühen erhitzte schmiedeeiserne Platte gehalten wird, so verbindet sich das Eisen mit Schwefel; da das entstehende Schwefeleisen schmilzt, so kann die Platte mit einer Schwefelstange durchbohrt werden.

Ein an der Spitze glühender dünner Eisendraht verbrennt in Schwefeldampf zu Einfach-Schwefeleisen.

Da das Einfach-Schwefeleisen die Zusammensetzung FeS hat, so sind in 88 Gewichtstheilen der Verbindung 56 Gewichtstheile Eisen und 32 Gewichtstheile Schwefel enthalten.

Versuch. Wenn man auf ein Stück Silber, welches über einer Lampe erhitzt wird, etwas Schwefel legt, so verbindet sich dieser mit dem

Silber und bildet eine Verbindung von der Zusammensetzung Ag_2S, welche sich von dem übrigen Silber leicht ablösen lässt. Diese künstlich dargestellte Verbindung findet sich in der Natur als Silberglanz.

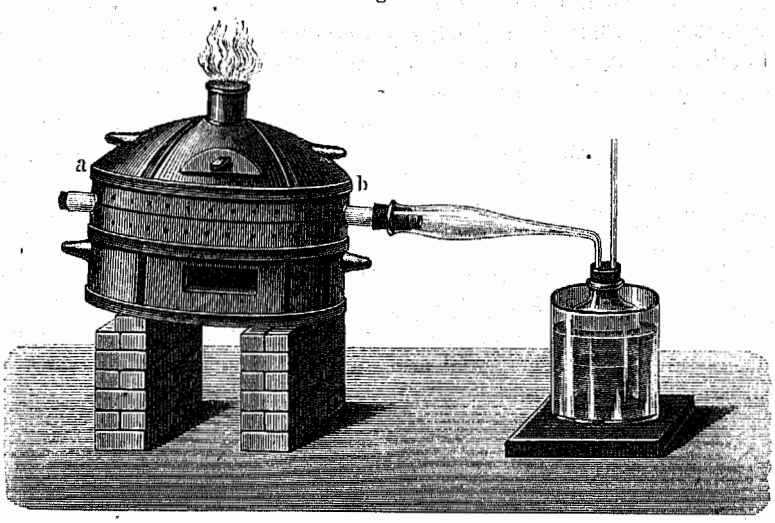
Schwefel und Antimon verbinden sich leicht beim Zusammenschmelzen zu krystallinischem Dreifach-Schwefelantimon, Sb_2S_3.

Im Allgemeinen ist über das Verhalten der Metalle gegen Schwefel zu bemerken, dass sich alle mit Ausnahme des Goldes mehr oder weniger leicht unmittelbar mit Schwefel verbinden.

2. Verbindung des Schwefels mit elektropositiveren Nichtmetallen.

Versuch. Wenn Schwefel mit Kohle in nicht geschlossenen Gefässen zusammen erhitzt wird, so verdampft der Schwefel, ohne dass beide eine Verbindung eingehen. Wenn dagegen glühende Kohlen mit

Fig. 2.



Schwefeldämpfen in Berührung kommen, so findet eine Einwirkung statt. Man hat daher, um den Verlauf des chemischen Processes zu erkennen, dafür zu sorgen, dass die beiden Körper in der Glühhitze mit einander in Berührung kommen. Zu diesem Zwecke fülle man eine Porzellanröhre, welche etwas nach vorn geneigt in einem Glühofen liegt, mit Kohlen; durch die hintere (obere) Oeffnung der Röhre, welche durch einen Kork verschlossen werden kann, wird Schwefel in Stücken eingeführt, das untere Ende steht durch Vermittelung eines Gasleitungsrohres

mit der einen Oeffnung einer doppelt tubulirten Vorlage in Verbindung, während durch die andere Oeffnung derselben eine Glasröhre gesteckt ist, welche in eine durch kaltes Wasser abgekühlte und zum Theil mit Wasser gefüllte Vorlage führt. Sind nun die in der Porzellanröhre enthaltenen Kohlen glühend, so ist der dahinter befindliche Schwefel auch soweit erwärmt, dass er schmilzt und siedet, und dass die erzeugten Schwefeldämpfe durch die glühenden Kohlen hindurch gehen und sich mit denselben verbinden. Diese Verbindung ist leicht flüchtig, streicht durch die Gasleitung, und verdichtet sich, nachdem sie den mitgeführten Schwefel in der ersten Vorlage abgesetzt hat, in der zweiten Vorlage als wasserhelle Flüssigkeit; da diese schwerer als Wasser ist, und sich in Wasser nicht löst, so erscheint sie unter dem Wasser und wird durch letzteres gegen die Verdampfung geschützt. Der Schwefelkohlenstoff (Schwefelalkohol) oder das Kohlensulfid hat die Zusammensetzung CS_2 und besteht daher in 76 Gewichtstheilen aus 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff und 64 Gewichtstheilen Schwefel. Seiner Constitution nach entspricht er dem Kohlensäureanhydrit, CO_2, insofern an die Stelle von 2 Atomen Sauerstoff 2 Atome Schwefel getreten sind. Er ist eine farblose, sehr dünne, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, welche das Licht sehr stark bricht, in Wasser unlöslich ist und bei 48° siedet. Schwefel löst er in ziemlich grosser Menge auf; aus dieser Lösung krystallisirt der Schwefel, sobald der Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur und möglichst langsam verdampft, in Krystallen des rhombischen Systems, die sich bei gewöhnlicher Temperatur mit vollständiger Durchsichtigkeit und starkem Glanze erhalten. Auch für Harze, besonders Kautschuk, und für Fette ist er ein treffliches Lösungsmittel und wird daher auch angewandt zur Ausziehung von Oelen, besonders des Rüböls aus Rapskuchen.

Mit Wasserstoff und Stickstoff geht Schwefel bei unmittelbarer Einwirkung auf einander keine Verbindung ein.

Die Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod gehören nicht hierher, weil er in diesen Verbindungen den elektropositiven Bestandtheil bildet.

3. Verbindung des Jods mit einfachen Stoffen.

Versuch. Wenn man Quecksilber und Jod im Verhältniss von 1 Atom zu 1 Atom, also 200 zu 127, in einer Reibschale unter Befeuchtung mit Alkohol (in welchem Jod löslich ist) zusammenreibt, so erhält man ein grünes Pulver, Mercurojodid, Hg_2J_2 (oder HgJ), auch Quecksilberjodür genannt.

Versuch. Reibt man Quecksilber mit Jod in dem Verhältniss von 1 Atom zu 2 Atomen, also 200 zu 254, unter Befeuchtung mit Alkohol zusammen, so erhält man ein rothes Pulver, Mercurijodid, HgJ_2, auch

Quecksilberjodid genannt. Wird dieses rothe Pulver getrocknet und in einer Probirröhre vorsichtig erhitzt, so schmilzt es zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche bei langsam gesteigerter Wärme sublimirt und sich an dem kälteren Theile der Röhre als ein gelbes krystallinisches Pulver ansetzt. Diese gelben Krystalle zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie nach einiger Zeit ohne besondere Veranlassung, jedenfalls aber durch Ritzen oder Erschütterung, roth werden, indem die Farbenänderung sich von der betroffenen Stelle weiter verbreitet. Bei genauer Untersuchung stellt sich heraus, dass die gelbe Masse eine andere Form von Krystallen zeigt, als die rothe; letztere Krystalle gehören zum quadratischen, erstere zum monoklinen System. Das Mercurijodid ist also dimorph, ähnlich wie der Schwefel; die rothe Modification kommt hierbei der gewöhnlichen, die gelbe der höheren Temperatur zu. — Das Mercurijodid lässt sich auch ohne Anwendung von Alkohol in sehr kurzer Zeit darstellen, wenn man beide Bestandtheile in einer Probirröhre zusammen erwärmt; da die Verbindung aber mit bedeutender Wärmeerzeugung vor sich geht und daher eine plötzliche Ausdehnung der Gase unter Prasseln und Zischen erfolgt, so ist es gerathen, nur kleine Mengen diesem Processe zu unterwerfen.

Versuch. Wenn Cadmium mit einer Auflösung von Jod in Alkohol längere Zeit bei mässiger Wärme behandelt wird, so löst es sich auf und verwandelt sich nach Verdampfung der überschüssigen Flüssigkeit in eine farblose krystallinische Masse von perlähnlichem, fast halbmetallischem Glanze. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung CdJ_2; man kann daher sogleich vom Anfang an die beiden Körper in dem Verhältniss der Bestandtheile des Cadmiumjodids, nämlich 112 Gewichtstheile Cadmium zu 254 Gewichtstheilen Jod, anwenden.

Auch die meisten anderen Metalle gehen bei gewöhnlicher oder mehr oder minder erhöhter Temperatur mit Jod Verbindungen ein. Mit Wasserstoff verbindet sich das Jod zu Jodwasserstoff, HJ, wenn die Gase beider Stoffe durch ein glühendes Porzellanrohr geleitet werden.

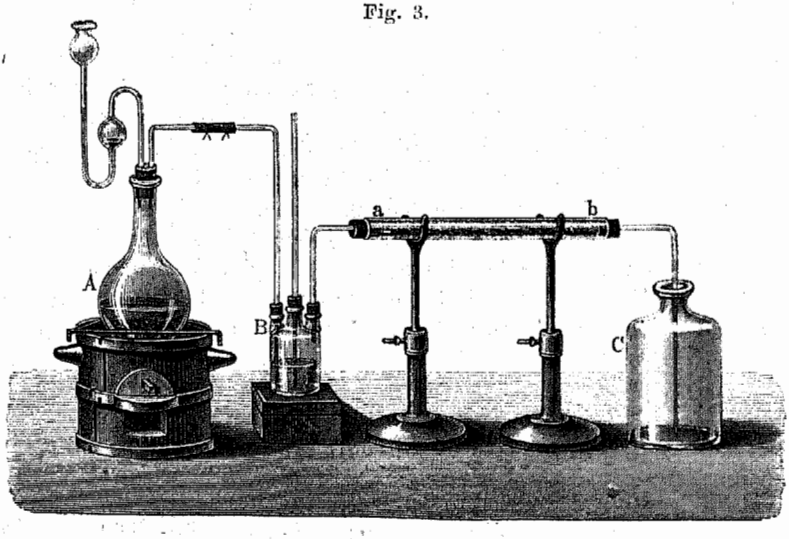
4. Verbindung des Chlors mit einfachen Stoffen.

Das Chlor kommt in freiem Zustande nicht in der Natur vor. Da es bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist, so ist es auch kein Handelsartikel und man ist daher genöthigt, sich dasselbe selbst zu bereiten, sobald man damit Versuche anstellen will. Dieses Gas muss mit Vorsicht behandelt werden, weil es beim Einathmen höchst schädlich wirkt. In Wasser ist es löslich, ungefähr in dem Verhältniss, dass 1 Volumen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 2 Volumen Chlorgas aufnimmt; die Lösung zeigt den Geruch des Chlors und einen herben Geschmack, und wirkt ebenso wie das trockne Gas auf Pflanzenfarben, sowie auf viele

andere organische Stoffe zersetzend ein, worauf sich die Anwendung zum Bleichen und zur Desinfection gründet. Da das Chlorgas ungefähr $2^1/_2$-mal schwerer als atmosphärische Luft ist, so können hohe Gefässe durch Gasleitungrohre von unten auf mit Chlorgas gefüllt werden.

Versuch. Zur Darstellung des Chlors wendet man am besten Salzsäure (in Wasser aufgelösten Chlorwasserstoff, HCl) an, welcher man durch sauerstoffreiche Körper den Wasserstoff entzieht. Die Erklärung des Processes wird später folgen; an dieser Stelle hat der Versuch nur den Zweck, das Chlor darzustellen. Man schüttet in einen Kolben gestossenen Braunstein (Mangansuperoxyd, $Mn\,O_2$) und verschliesst die Oeffnung durch einen Kork, welcher doppelt durchbohrt ist. Durch die eine Durchbohrung führt man ein Sicherheitsrohr, oder einen Glastrichter, dessen Röhre bis nahe an den Boden des Kolbens reicht; durch die andere Durchbohrung steckt man eine gebogene Glasröhre, welche in ein mit Wasser zum Theil gefülltes Fläschchen, die sogenannte Waschflasche, führt; von dieser Flasche führt eine andere Gasleitungsröhre in eine mit Stücken von Chlorcalcium gefüllte Röhre, an welche sich wiederum eine gebogene Glasröhre anschliesst, die so lang sein muss, dass sie bis an

Fig. 3.



den Boden der mit Chlorgas zu füllenden Gefässe reicht. Nachdem man den Kolben in eine mit Sand gefüllte auf einem Dreifuss oder einem ähnlichen Apparate stehende eiserne Schale gestellt hat, giesst man durch das Sicherheitsrohr oder durch den Trichter concentrirte Salzsäure und erwärmt das Sandbad mittelst einer Lampe. Schon bevor die Erwärmung stattgefunden hat, entwickelt sich an dem Kolben ein Gas, welches im Anfange noch mit atmosphärischer Luft verunreinigt ist; aus diesem

Grunde fängt man das Gas jetzt noch nicht auf, sondern leitet es durch das längere Glasrohr in Wasser, von welchem das Chlor verschluckt wird; nach einiger Zeit nimmt man das Rohr aus dem Wasser und senkt es bis auf den Boden des Gefässes, in welchem man das Gas ansammeln will. Das aus dem Kolben austretende Gas ist mit Dämpfen von Salzsäure und von Wasser verunreinigt; erstere werden von dem Wasser der Waschflasche verschluckt, während letztere von dem Chlorcalcium aufgenommen werden, so dass das aus diesem Gefässe austretende Chlor vollkommen trocken ist. Da das Chlor schwerer ist als die atmosphärische Luft, so füllen sich die Gefässe von unten auf mit dem Gase, während die atmosphärische Luft durch die obere Oeffnung herausgedrängt wird. Auf diese Weise kann man sich mehrere Gefässe zum Zweck der Anstellung der folgenden Versuche mit trocknem Chlorgas füllen.

Versuch. Man werfe in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäss einige Scheibchen Natrium, und lasse das Gefäss verschlossen längere Zeit stehen: das Natrium überzieht sich mit einer weissen Schicht, während das grünliche Gas verschwindet. Das Natrium hat sich durch Verbindung mit Chlor in Natriumchlorid (Kochsalz) verwandelt nach der chemischen Formel: $Na + Cl = NaCl$, oder mit Berücksichtigung, dass 1 Atom nicht in freiem Zustande existirt: $Na_2 + Cl_2 = Na_2Cl_2 = 2\,NaCl$. Hiernach erhält man mit Hülfe von 23 Gewthln. Natrium $23 + 35{\cdot}5 = 58{\cdot}5$ Gewthle. Natriumchlorid.

Versuch. Wenn man anstatt die beiden Stoffe Natrium und Chlor bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken zu lassen, höhere Temperatur anwendet, so geht die Verbindung unter lebhafter Feuererscheinung vor sich. Zu diesem Zwecke erhitze man ein Stückchen Natrium in einem eisernen Löffelchen, wie man es gewöhnlich zum Verbrennen des Phosphors in Sauerstoffgas anwendet, über der Lampe bis es brennt und tauche es nun in eine mit Chlorgas gefüllte weite Flasche: das Natrium fährt zu brennen fort, indem der Dampf desselben sich mit Chlorgas zu Natriumchlorid, welches als Rauch erscheint, verbindet. Sobald das Natrium aufgehört hat zu brennen, nehme man den Löffel aus dem Gefässe, weil das Chlorgas sich dann bei der hohen Temperatur mit dem Eisen verbinden und den Löffel verderben würde.

Versuch. In einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder bringe man sogenanntes unechtes Blattgold (eine Legirung von Kupfer mit etwas Zink), oder Blattsilber (Zinn und Zink), oder Stanniol (Zinn); da der Angriff des Chlors auf das Metall an vielen Punkten zu gleicher Zeit stattfindet, und bei jeder Verbindung Wärme erzeugt wird, so steigert sich die Wärme bis zu lebhafter Feuererscheinung. Die Verbindungsproducte sind die Chloride der angewandten Metalle.

Versuch. Man verschliesse ein mit Chlorgas gefülltes Gefäss durch einen durchbohrten Kork, auf dessen Oeffnung man einen gläsernen

Trichter steckt; durch diesen Trichter schütte man langsam gepulvertes Antimon; die Pulvertheilchen verbinden sich unter Erglühen mit dem Chlor zu einem weissen Nebel, welcher sich nach einiger Zeit in Gestalt von gelblichen Tropfen an den Wänden des Gefässes verdichtet; dieser Körper ist Fünffach-Antimonchlorid, nach der Formel: $Sb + 5\,Cl = SbCl_5$. Mit Wasser in Berührung zersetzt sich das Antimonchlorid.

Versuch. Wenn man eine ausgeglühte spiralförmig gewundene Uhrfeder, welche an dem unteren Ende mit etwas unechtem Blattgold versehen ist, in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche taucht, so entzündet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zunächst das Blattgold, indem es sich in Kupferchlorid und Zinkchlorid verwandelt; die hierdurch erzeugte Wärme veranlasst hierauf das Eisen der Uhrfeder, sich ebenfalls mit Chlor zu verbinden; dies geschieht unter Erglühen und Entwickelung eines dicken braunrothen Nebels von Ferrichlorid, Fe_2Cl_6, welcher sich an den kalten Stellen des Gefässes als braunes krystallinisches in Wasser lösliches Pulver absetzt.

Versuch. Zur Darstellung der Chloride derjenigen einfachen Stoffe, welche zum Eingehen der Verbindung einer höheren Temperatur bedürfen, wendet man zweckmässig eine tubulirte Retorte von schwer schmelzbarem Glase an, in welcher man die mit Chlor zu behandelnden Körper erhitzt, während man aus dem Chlorentwickelungsapparate das Chlorgas durch den Tubulus der Retorte mit Hülfe eines Gasleitungsrohrs auf den Körper leitet; den Hals der Retorte verbindet man mit einer anderen Gasleitungsröhre, welche in eine wässerige Lösung von Kaliumhydroxyd taucht, damit das nicht verbrauchte Chlor von demselben aufgenommen werde. Füllt man die Retorte mit Kupferdrehspähnen, so verwandeln sich diese allmählich unter lebhaftem Erglühen in eine braune pulverige Masse, Kupferchlorid, $CuCl_2$; wird das Kupferchlorid längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt, so wird es grün und verwandelt sich in krystallinisches in Wasser leicht lösliches gewässertes Kupferchlorid, $CuCl_2, 2\,H_2O$.

Versuch. Man leite gut getrocknetes Chlor in eine tubulirte Retorte, welche Schwefelblumen enthält, und verbinde den Hals derselben mit einer gut abgekühlten Vorlage. Das Chlor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf den Schwefel ein unter Wärmeerzeugung; der hierdurch entstehende Chlorschwefel, SCl, destillirt in die Vorlage über und bildet eine bräunlichgelbe, ölige, schwere Flüssigkeit, welche leicht Schwefel auflöst und daher zur Darstellung des sogenannten vulcanisirten Kautschuks angewandt wird.

Versuch. Man fülle einen Glascylinder zur einen Hälfte mit Wasserstoff dadurch, dass man denselben mit Wasser füllt, sodann umgekehrt in Wasser stellt und ein Stückchen Natrium darunter schiebt, welches aus dem Wasser Wasserstoff frei macht; hierauf leite man durch eine

Gasleitungsröhre soviel Chlor unter den Cylinder, dass auch die zweite Hälfte mit Gas gefüllt ist; nachdem man den Cylinder unten mittelst eines Korkes oder einer Glasplatte verschlossen hat, drehe man ihn um, umhülle ihn mit einem Tuche, beseitige den Verschluss und halte in demselben Momente einen brennenden Spahn an die Mündung. Unter einem heftigen Knalle geht die Verbindung der beiden Gase vor sich; so dass also $H + Cl = HCl$ oder $2H + 2Cl = 2HCl$ ist. — Die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Chlor wird noch erzielt durch Einwirkung von Licht; wirkt bei heiterem Himmel das directe Sonnenlicht auf ein Gemenge beider Gase ein, so geht die Verbindung mit Explosion vor sich, bei zerstreutem Tageslichte dagegen nur langsam; man thut daher gut, mit diesem Gasgemenge bei Lampenlicht, welches keine Einwirkung zeigt, zu arbeiten. Auch der elektrische Funke, den man durch ein Gemenge von Wasserstoff und Chlor schlagen lässt, bewirkt die Verbindung derselben.

Im Allgemeinen ist über die Verbindung des Chlors mit anderen einfachen Körpern zu bemerken, dass das Chlor sich mit allen Metallen bei mehr oder minder hoher Temperatur, mit oder ohne Feuererscheinung verbindet. Auch mit den meisten Nichtmetallen verbindet sich das Chlor, namentlich mit Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen; es verbindet sich dagegen nicht direct mit Kohlenstoff und Stickstoff.

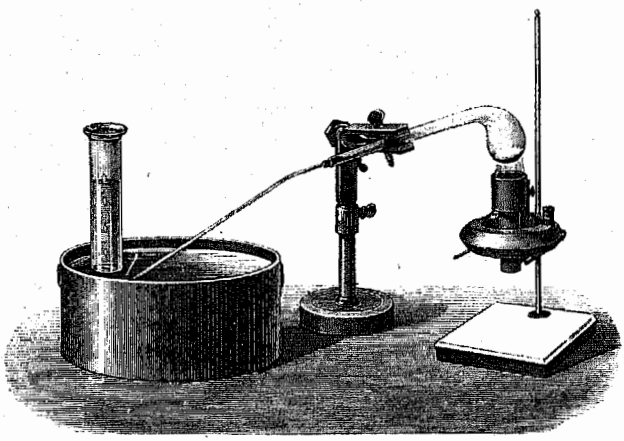
5. Verbindung des Sauerstoffs mit Metallen.

Zur Ausführung der Versuche, welche dazu dienen sollen, festzusetzen, welche Metalle und unter welchen Umständen sich die Metalle mit Sauerstoff verbinden, kann man entweder reinen Sauerstoff oder atmosphärische Luft anwenden; im ersteren Falle ist die Einwirkung energischer, unterscheidet sich aber in Bezug auf die Qualität der erzeugten Verbindungen nicht. Es reicht daher zu, von den verschiedenen Versuchen nur diejenigen mit Hülfe von reinem Sauerstoff auszuführen, welche am meisten durch ihre glanzvolle Erscheinung hervortreten; für die übrigen erfüllt gewöhnliche atmosphärische Luft vollständig den Zweck.

Versuch. In einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase oder einer an dem einen Ende geschlossenen Glasröhre, welche mit einem Gasleitungsrohre in Verbindung steht, erhitzt man Kaliumchlorat, $KClO_3$, vermittelst einer Lampe. Um die Gasentwickelung möglichst gleichmässig zu erhalten, ist es gerathen, das Kaliumchlorat mit Braunstein, Sand oder Eisenoxyd zu mischen. Das Salz zersetzt sich durch die Hitze in Kaliumchlorid und Sauerstoff. Letzterer wird durch die Gasleitungsröhre unter eine mit Wasser gefüllte und durch Wasser gesperrte umgekehrte Glas-

flasche geleitet, entweder mit Hülfe einer pneumatischen Wanne, auf deren Steg die Flasche gesetzt wird, oder durch irgend eine andere dem Zweck entsprechende Einrichtung. Indem das Gas in die Flasche emporsteigt, verdrängt es allmählich das Wasser und füllt die Flasche an. Man ver-

Fig. 4.



schliesst hierauf die Flasche mit einen Korkstopfen und stellt sie mit der Oeffnung des Halses unter Wasser. Hierauf glüht man eine stählerne Uhrfeder, indem man sie langsam durch die Flamme einer Lampe zieht, aus, windet sie spiralförmig über einen runden Stab, z. B. einen Bleistift, schneidet mit einer scharfen Scheere an dem einen Ende eine scharfe Spitze und sticht diese in ein Stückchen Schwamm, oder Kohle, oder Holz; das andere Ende der Spirale zieht man durch einen Kork, um die Spirale besser handhaben zu können. Nachdem man nun den am unteren Ende der Spirale befestigten Gegenstand angezündet hat, taucht man sie in die mit Sauerstoff gefüllte Flasche. Sogleich tritt eine lebhafte Verbrennung des Zünders und eine so bedeutende Wärmeentwickelung ein, dass das Eisen, von der Spitze ausgehend, veranlasst wird, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden und sich unter Funkensprühen und Schmelzen in Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd zu verwandeln. Die hierbei entwickelte Hitze ist so gross, dass die geschmolzene Kugel sich sogar durch eine Schicht Wasser hindurch oft in das Glas des Gefässes einschmilzt. Ein Theil des Eisens verdampft und verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Eisenoxyd, Fe_2O_3, welches sich an den Wänden des Gefässes absetzt.

Versuch. Man glühe ein Stück blankes Eisen in einem Ofen unter Zutritt von atmosphärischer Luft; es überzieht sich mit einer schwarzen Kruste, welche beim Hämmern abspringt; dieser Körper ist Eisenoxyduloxyd von verschiedener Zusammensetzung, indem die dem metallischen

Eisen zunächst liegenden Schichten weniger Sauerstoff enthalten, als die ferner liegenden; jedes Theilchen enthält aber mehr Sauerstoff als Eisenoxydul, FeO, und weniger Sauerstoff als Eisenoxyd, Fe_2O_3. Das Eisen hält sich übrigens bei gewöhnlicher Temperatur in trocknem Sauerstoff oder trockner atmosphärischer Luft vollkommen ungeändert.

Versuch. Wird Kalium bei gewöhnlicher Temperatur der trocknen Luft oder trocknem Sauerstoff ausgesetzt, so bleibt es ungeändert, dagegen verwandelt es sich bei höherer Temperatur sowohl in atmosphärischer Luft als auch in reinem Sauerstoffgas unter lebhafter Feuererscheinung in ein Gemenge von Kaliumoxyd, K_2O, und Kaliumsuperoxyd, KO_2; am zweckmässigsten nimmt man als Unterlage für das Kalium ein Silberblech oder ein mit Kaliumchlorid überzogenes Platinblech. — Natrium verhält sich ähnlich wie Kalium.

Versuch. Wird Magnesium in Form von dünnem Draht an der atmosphärischen Luft erhitzt, so entzündet es sich unter Entwickelung eines weissen, äusserst hellen Lichtes und Ausscheidung eines weissen Rauches und brennt ohne Fortsetzung der Erhitzung von aussen in der Luft, noch lebhafter aber in Sauerstoff weiter. Das hierdurch erzeugte Licht ist ausgezeichnet durch seine chemisch-wirksamen Strahlen; daher benutzt man es auch, um Räume, die durch Sonnenlicht gar nicht oder nicht hinreichend erleuchtet werden, z. B. unterirdische Höhlen, Kellerräume, Kirchen u. s. w. zu photographiren. Der bei der Verbrennung des Magnesiums entstehende weisse Rauch ist Magnesiumoxyd, so dass hiernach der bei dem Vorgange stattfindende chemische Process durch die Formel $Mg + O = MgO$ oder $2Mg + 2O = 2MgO$ ausgedrückt werden kann. Die Flamme des brennenden Magnesiums ist hell und nicht matt, wie z. B. die Flamme des Schwefels, weil beim Zusammentreten von Magnesiumdampf und Sauerstoffgas ein Körper entsteht, der bei der obwaltenden Temperatur von starrem Aggregatzustande ist, und in dem glühenden Gase zum Weissglühen gelangt. Im Folgenden werden noch verschiedene Fälle vorkommen, welche die allgemeine Regel beweisen, dass nur diejenigen Körper helle Flammen zeigen, bei deren Verbrennung ein fester Körper ins Weissglühen geräth; ob dieser feste Körper Verbrennungsproduct (wie bei Magnesium) ist, oder ob er bei der Erhitzung aus einem zusammengesetzten Körper ausgeschieden wird, ist hierbei gleichgültig; letzteres ist der Fall beim Verbrennen von Zweifach-Kohlenwasserstoff, H_2C, dem wesentlichen Bestandtheil des Leuchtgases, welches sich durch Erhitzen in Vierfach-Kohlenwasserstoff und Kohle ($2H_2C = H_4C + C$) zerlegt; letztere geräth ins Weissglühen und scheidet sich entweder unverbrannt als Russ aus, oder verbindet sich bei hinreichendem Luftzutritt mit Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrit.

Versuch. Wird ein kleines Stückchen Zink auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, so überzieht es sich bald mit einer weissen Decke, welche

Zinkoxyd ist; sobald diese hinweggeschoben wird, so brennt der entweichende Zinkdampf mit blendend weisser Flamme. — Zweckmässiger lässt sich die Oxydation des Zinks durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft ($Zn + O = ZnO$) auf folgende Weise darthun: Man lege einen thönernen Schmelztiegel, welcher metallisches Zink enthält, schräg in einen Ofen, so dass die Oeffnung des Tiegels der Oeffnung des Ofens zugewandt ist. Das Zink schmilzt, bevor die Glühhitze eingetreten ist. Nach Eintritt der Glühhitze überzieht sich das Zink mit einer Schicht von Zinkoxyd; sobald die Hitze sich bis zur Weissgluth gesteigert hat, geht das geschmolzene Zink in den gasförmigen Zustand über; wenn nun die aus Zinkoxyd bestehende Decke mit einem Eisenstabe durchbrochen wird, verbrennt der Zinkdampf an der atmosphärischen Luft zu einer lockeren, zum Theil wollähnlichen Masse, der *lana philosophica* der Chemiker des Mittelalters, die sich theils an die kälteren Theile des Tiegels ansetzt, theils als weisser Rauch in die Luft verfliegt. Die Verbindung des Zinkdampfes mit Sauerstoff erfolgt unter Erscheinung einer blendend weissen, ins Grünliche und Bläuliche spielenden Flamme; die Flamme verdankt, wie beim Verbrennen des Magnesiums, ihre Leuchtkraft dem Umstande, dass in der Flamme feste Theilchen, nämlich das Zinkoxyd, weissglühen. Wenn man durch fortwährendes Umrühren des geschmolzenen Zinks stets neue Luft hinzutreten lässt, so verwandelt sich allmählich das ganze Zink in Zinkoxyd. Das Zinkoxyd zeigt in der Hitze eine gelbe Färbung, während es bei gewöhnlicher Temperatur weiss ist. Der Process der Oxydation des Zinks wird durch die Gleichung $Zn + O = ZnO$, oder $2\,Zn + 2\,O = 2\,ZnO$ ausgedrückt. Da das Atomgewicht des Zinks 65 und das des Sauerstoffs 16 ist, so bilden sich aus 65 Gewthln. Zink 81 Gewthle. Zinkoxyd, oder aus 100 Gewthln. Zink 124·6 Gewthle. Zinkoxyd. Es wird als Malerfarbe angewandt.

Versuch. Wenn Zinn in einem Tiegel, welcher schief im Ofen liegt und seine Oeffnung der Oeffnung des Ofens zuwendet, so dass der Luft reichlicher Zutritt gestattet wird, bis zum Glühen erhitzt wird, so überzieht es sich zunächst mit einer Haut; sobald diese fortwährend bei Seite geschoben wird, verwandelt sich das Zinn allmählich in Zinnoxyd, ein strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend pomeranzengelbes bis braunes Pulver von der Zusammensetzung SnO_2, welches den Namen Zinnoxyd oder Zinnsäureanhydrit führt. Da Zinn in der Weissglühhitze verdampft, so verbrennt es bei Luftzutritt mit Flamme; diese leuchtet stark, weil das in der Flamme sich bildende Zinnoxyd nicht verdampfbar ist. Die für die Oxydation des Zinns geltende Gleichung ist $Sn. + 2\,O = SnO_2$; es bilden sich also aus 118 Gewthln. Zinn 150 Gewthle. Zinnoxyd, oder aus 100 Gewthln. Zinn 127·1 Gewthle. Zinnoxyd.

Versuch. Wenn man ein Stückchen Blei auf einem Stück Kohle mit der äusseren Löthrohrflamme so erhitzt, dass die Kohle nicht glühend

wird, so nimmt das verdampfende Blei Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich in Bleioxyd, welches auf der Kohle einen gelben Anflug bildet.

Versuch. In etwas grösserem Maassstabe kann man die Oxydation des Bleies beobachten durch Erhitzen desselben in einem Tiegel oder einer Schale, nur ist dabei stets zu beachten, dass das Bleioxyd im geschmolzenen Zustande sich leicht mit dem Kieselsäureanhydrit der Tiegelmasse verbindet; man hat daher starke Glühhitze zu vermeiden und muss stets auf eine Verunreinigung des Bleioxyds durch Bleisilicat gefasst sein. Erhitzt man nun Blei, welches in einer flachen Porzellanschale dem Luftzutritt ausgesetzt ist, bis zur anfangenden Dunkelrothglühhitze, so überzieht es sich mit einer pulverigen Substanz, welche im Anfange ein Gemenge von Blei, Bleisuboxyd und Bleioxyd ist, sodann aber sich mehr und mehr in Bleioxyd verwandelt. Wird dagegen höhere Temperatur, z. B. helle Rothglühhitze, angewandt, so schmilzt das entstandende Oxyd stets von der Oberfläche des Bleies ab, und man erhält eine geschmolzene stark mit Bleisilicat verunreinigte Masse. Das pulverige meist rothgelbe Bleioxyd führt den Namen Massicot, das geschmolzene gelbe Bleioxyd den Namen Bleiglätte. Wird Massicot (nicht Bleiglätte, da diese zu dicht ist) viele Stunden lang bei höchstens anfangender Glühhitze unter Luftzutritt erhitzt, so nimmt es mehr Sauerstoff auf, indem es sich in ein rothes Pulver, Bleisuperoxydul oder Mennige, Pb_3O_4, verwandelt. Es ist durchaus nöthig, dass die Temperatur die dunkele Rothglühhitze nicht übersteige, weil unter diesen Umständen das Bleisuperoxydul sich wieder in Bleioxyd und Sauerstoff zersetzen würde. Die Gleichung für die Oxydation des Bleies an der Luft ist $Pb + O = PbO$, die Gleichung für die Oxydation des Bleioxydes in Bleisuperoxydul ist $3PbO + O = Pb_3O_4$, oder mit Vermeidung einfacher Atomsymbole: $6PbO + 2O = 2Pb_3O_4$.

Versuch. Dass fein vertheiltes Kupfer, wenn es an der atmosphärischen Luft geglüht wird, Sauerstoff aufnimmt, ist schon S. 13 erörtert worden, aber auch dichtes Kupfer verbindet sich beim Glühen an der Luft mit Sauerstoff zu schwarzem Kupferoxyd. Zu diesem Behufe kann man Kupferblech oder Kupferdrehspähne bei Luftzutritt in einem offenen der Luft ausgesetzten Tiegel stark und längere Zeit glühen, wodurch sich eine schwarze Schicht von Kupferoxyd bildet; beim Abkühlen springt diese Schicht leicht vom Kupfer ab, da das Kupfer sich beim Abkühlen stärker zusammenzieht als das Kupferoxyd. Bei genauer Betrachtung wird man bemerken, dass dicht am metallischen Kupfer sich eine dünne rothe Schicht befindet, welche aus Kupferoxydul, Cu_2O, besteht, und dass daher das erhaltene Kupferoxyd mehr oder minder mit Kupferoxydul verunreinigt sein kann. Da das Kupferoxydul beim Glühen an der Luft sich höher zu Kupferoxyd oxydirt, so kann man ein gleichmässiges reines Kupferoxyd erhalten, wenn man das Gemenge von Kupferoxydul und

Kupferoxyd ohne Berührung mit metallischem Kupfer noch einige Zeit an der Luft glüht. Der bei der Oxydation von Kupfer stattfindende chemische Process wird durch die Formel $Cu + O = CuO$, oder $2Cu + 2O = 2CuO$ ausgedrückt.

Versuch. Wird Antimon auf Kohle vor dem Löthrohre in einem Grübchen zum Schmelzen und Glühen erhitzt, so fängt es an zu brennen und setzt das Brennen auch nachdem die Löthrohrflamme zurückgezogen ist, unter Ausstossung eines weissen Rauches fort. Letzterer ist Antimonoxyd oder Antimonigsäureanhydrit, Sb_2O_3; es bildet zum Theil an dem kälteren Theil der Kohle einen weissen Beschlag, welcher zur Erkennung des Antimons dienen kann. Nach dem Erkalten ist das übrigbleibende Antimonkügelchen mit kleinen nadelförmigen Krystallen von Antimonoxyd bedeckt. — Wenn man ein brennendes Antimonkügelchen von einiger Höhe herab auf die Tischplatte oder einen Bogen Papier fallen lässt, so zerspringt dasselbe in viele kleine Kügelchen, welche strahlenförmig unter hüpfender Bewegung sich verbreiten und deutliche Spuren ihrer Wege zurücklassen.

Im Allgemeinen ist über das Verhalten der Metalle zu Sauerstoff zu bemerken, dass von den Metallen die sogenannten edelen, namentlich Gold, Platin, Silber und Quecksilber, sich gar nicht oder nur schwierig unter besonderen Umständen mit Sauerstoff verbinden; alle übrigen Metalle verbinden sich, jedenfalls in fein vertheiltem Zustande, leicht mit Sauerstoff.

6. Verbindung des Sauerstoffs mit Nichtmetallen.

Versuch. Wenn man einem Stück Schwefel einen brennenden Spahn nähert, so schmilzt der nächste Theil desselben und verdampft hierauf; der entstehende Dampf verbindet sich hierauf mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und durch den hierbei stattfindenden Verbindungsprocess wird soviel Wärme frei, dass auch das benachbarte Theilchen Schwefel verdampft und sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet; der Schwefel brennt also, ohne dass neue Wärme von aussen zugeführt wird, fort. Die Verbindung tritt mit der Erscheinung einer blauen, wenig leuchtenden Flamme und der Entwickelung eines stechenden, erstickenden Gases auf; die Flamme ist wenig leuchtend, weil in den sich verbindenden Gasen keine festen Theilchen ins Glühen kommen; denn sowohl die sich verbindenden Körper als auch das Verbindungsproduct sind gasförmig; auch wird hierbei kein Körper von festem Aggregatzustande ausgeschieden. Die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Schwefel findet nach der Gleichung $S + 2O = SO_2$ oder $2S + 4O = 2SO_2$ statt; das Verbindungsproduct ist Schwefligsäureanhydrit. Da $S = 32$ und

2 O auch = 32 ist, so verbinden sich Schwefel und Sauerstoff zu gleichen Theilen. Da sich ferner 1 Volumen Schwefeldampf mit 2 Volumen Sauerstoff zu 2 Volumen Schwefligsäureanhydrit verbindet, so ist das Volumengewicht des Schwefligsäureanhydrits $= \frac{32 + 2.16}{2} = 32$; es ist also dies Gas 32 mal so schwer als Wasserstoffgas, oder 2 mal so schwer als Sauerstoffgas, oder 2·2 mal so schwer als atmosphärische Luft — Das Gas wirkt auf organische Farbstoffe bleichend ein. Legt man daher auf einen kleinen Dreifuss farbige Blüthen, brennt darunter ein Stück Schwefel an, und deckt darüber eine Glasglocke, so werden die Blüthen allmählich gebleicht; man wendet daher brennenden Schwefel zum Bleichen von Strohhüten an. Da nicht allein organische Farbstoffe, sondern auch andere organische z. B. durch Fäulniss entstehende Stoffe durch Schwefligsäureanhydrit zerstört werden, so findet dieser chemische Process auch Anwendung, um die Entstehung von faulenden Stoffen zu verhüten; hierzu gehört z. B. das Ausschwefeln der Weinfässer.

Versuch. Man fülle eine etwas weite Flasche auf die früher angegebene Weise mit Sauerstoffgas und senke hierauf ein sogenanntes Phosphorlöffelchen, in welchem man Schwefel angezündet hat, in das Gas: der Schwefel wird mit schön blauer, doch nicht stark leuchtender lebhafter Flamme weiter brennen.

Zu bemerken ist noch, dass 1 Atom Schwefel ohne Vermittelung anderer Stoffe sich nicht mit mehr als 2 At. Sauerstoff verbindet, dass man also z. B. Schwefelsäureanhydrit (SO_3) nicht durch Verbrennung von Schwefel in Sauerstoff erhalten kann; zur Darstellung von Schwefelsäure müssen daher andere chemische Processe veranlasst werden.

Versuch. Wenn man ein Stück Phosphor entweder mit einem brennenden Körper an der Luft erwärmt, oder auf einen Stein legt und diesen allmählich auf einem Ofen erwärmt, so schmilzt er und verbindet sich, wenn er die Temperatur von circa 60° erreicht hat, unter lebhafter Feuererscheinung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Die durch diesen Verbindungsprocess erzeugte Wärme ist so gross, dass der Phosphor schnell in den gasförmigen Aggregatzustand übergeht, und dass sich das Phosphorgas mit dem Sauerstoffgas unter Erscheinung einer hell leuchtenden weissen Flamme verbindet. Diese Flamme besitzt eine so starke Leuchtkraft, weil das Verbindungsproduct auch bei der obwaltenden Temperatur ein fester Körper ist, dessen Theilchen in der Flamme zum Weissglühen gelangen. Dieser Körper ist das Phosphorsäureanhydrit, P_2O_5, und erscheint über der Flamme als ein weisser Rauch. Die Gleichung, welche den chemischen Process ausdrückt, ist $2P + 5O = P_2O_5$.

Versuch. Lebhafter wird die Feuererscheinung, wenn die Verbrennung des Phosphors in reinem Sauerstoffgase vorgenommen wird. Zu diesem

Zwecke füllt man eine ziemlich geräumige Flasche mit Sauerstoffgas; legt hierauf in ein eisernes Löffelchen ein Stückchen wohl abgetrockneten Phosphor, zündet denselben an und taucht ihn nun vermittelst des Löffelchens in das Sauerstoffgas; damit man nicht durch den aus der Flasche aufsteigenden Rauch zu stark belästigt werde, ist es gerathen, den Stiel des Löffels durch ein Stück Pappe zu stecken und hiermit während der Verbrennung die Flasche zu schliessen. Der in dem Gefässe entstehende Rauch setzt sich an den Wänden desselben an, und verbindet sich nach einiger Zeit mit dem Wasser, welches sich darin befindet, indem es Phosphorsäure bildet, welche in Wasser leicht löslich ist. Hat man die Absicht Phosphorsäureanhydrit darzustellen, so darf man keine Gefässe anwenden, deren Wandungen feucht sind, oder auf deren Boden sich vielleicht sogar eine Schicht Wasser befindet.

Da die Verbrennung des Phosphors in Sauerstoff, oder atmosphärischer Luft, die einzige Weise ist, durch welche das Phosphorsäureanhydrit dargestellt werden kann, so mögen im Folgenden einige Verfahrungsweisen beschrieben werden.

Versuch a. Auf einen Teller setze man eine kleine Porzellanschale, in welche man etwas wohl abgetrockneten Phosphor legt; nachdem man den Phosphor entzündet hat, decke man eine möglichst grosse Glasglocke darüber; alle drei Gefässe müssen wohl abgetrocknet sein. Der Phosphor brennt einige Zeit fort, bis der unter der Glocke sich befindende Sauerstoff sich mit dem Phosphor verbunden hat; das hierdurch entstehende Phosphorsäureanhydrit setzt sich an den Wandungen der Gefässe in Form von schneeweissen Flocken ab, ein Theil derselben erscheint dicht an der Stelle, wo der Phosphor gebrannt hat, als eine geschmolzene glasige Masse. Nachdem die Glocke vollständig erkaltet ist, kann man die Glocke abheben, neue Luft darunter lassen, und die Verbrennung wiederholen, wodurch man die Menge des Phosphorsäureanhydrits vergrössern kann.

Versuch b. Den vorigen Versuch kann man dadurch abändern, dass man anstatt die atmosphärische Luft zu erneuern, fortwährend neuen Sauerstoff unter die Glocke leitet. Dies kann dadurch geschehen, dass man eine tubulirte Glocke anwendet, durch deren Tubulus man vermittelst einer durch einen Kork gesteckten engen Glasröhre den Sauerstoff zuführt. Stellt man den Sauerstoff zu derselben Zeit durch Erhitzen von Kaliumchlorat dar, so braucht man, da dieser Sauerstoff trocken ist, keine Vorrichtung zum Trocknen anzubringen; will man dagegen Sauerstoff anwenden, welcher sich in einem Wasser enthaltenden Gasometer befindet, oder soeben durch Vermittelung wasserhaltiger Substanzen gewonnen wird, so muss man den Sauerstoff, ehe er unter die Glocke gelangt, durch eine Röhre leiten, welche mit Feuchtigkeit anziehenden Körpern gefüllt ist. Solche Körper sind namentlich geschmolzenes Calciumchlorid,

welches sich in Stücken in der Röhre befindet, oder Schwefelsäure, mit welcher man Bimssteinstücke getränkt hat.

Versuch c. Beabsichtigt man grössere Mengen von Phosphorsäureanhydrit vermittelst des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft völlig trocken und ohne Unterbrechung des Verbrennungsprocesses darzustellen, so hat man Sorge zu tragen, dass ein fortwährender Strom von atmosphärischer Luft dem Phosphor zugeführt wird und dass diese Luft, ehe sie zum Phosphor gelangt, getrocknet werde. Ersteres erreicht man durch den Aspirator; dieser besteht aus einem grossen mit zwei Oeffnungen versehenen Gefässe; die eine dieser Oeffnungen muss an dem oberen Theile des Gefässes angebracht sein, die andere dagegen kann oben oder unten sein. Ist dieser Aspirator mit Wasser gefüllt und die erste Oeffnung nicht geschlossen, so tritt durch dieselbe, wenn das Wasser durch die zweite Oeffnung ausfliesst, fortwährend neue Luft; befindet sich die zweite Oeffnung an dem oberen Theile des Gefässes, so muss man das Wasser durch Vermittelung eines Hebers, welcher durch einen durchbohrten Kork an dieser Oeffnung angebracht ist, ausfliessen lassen. Zwischen dem Trockenapparate und dem Aspirator befindet sich ein grosser dreihalsiger Ballon oder eine grosse dreifach durchbohrte Flasche. Von diesen drei Oeffnungen ist die erste mit dem Trockenapparate in Verbindung gesetzt und dient dazu, die atmosphärische Luft in den Ballon eintreten zu lassen; die zweite Oeffnung ist durch ein ziemlich weites rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit einer gut ausgetrockneten Flasche in Verbindung gesetzt, deren Hals durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen ist; während das zuletzterwähnte rechtwinklig gebogene Rohr durch die eine Oeffnung gesteckt ist, geht ein zweites rechtwinklig gebogenes Rohr von der zweiten Oeffnung nach dem Aspirator. Durch den dritten Tubulus des Ballons ist ein weites oben verschliessbares Glasrohr gesteckt, unter dessen unterem Ende vermittelst eines Platindrahtes ein Porzellanschälchen angebracht ist; in letzteres wird der zu verbrennende Phosphor gelegt. Man entzündet den Phosphor durch die erwärmte Spitze eines Drahtes, welcher durch die letztgenannte Glasröhre gesteckt wird. Indem nun fortwährend neue atmosphärische Luft dem Phosphor zugeführt wird, kann man eine beliebig grosse Menge Phosphorsäureanhydrit erhalten, welches sich theils in dem Ballon, theils in der daneben befindlichen Flasche ansammelt.

Um das Gewicht des Phosphorsäureanhydrits, welches man aus einer gewissen Menge Phosphor erhält, zu berechnen, hat man die Gleichung $2P + 5O = P_2O_5$ zu Grunde zu legen: da das Atomgewicht von Phosphor 31 ist, so ist $2P = 62$, man erhält also mit Hülfe von 62 Gewthln. Phosphor $62 + 80 = 142$ Gewthle. Phosphorsäureanhydrit.

Während der gewöhnliche Phosphor schon bei 60° sich entzündet, tritt die Entzündung des amorphen oder rothen Phosphors erst

bei 200° ein. Dieser rothe Phosphor ist eine besondere Modification des Phosphors, welche man erhalten kann, wenn man gewöhnlichen Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Stickstoff, also bei Abschluss von Sauerstoff, längere Zeit bei 250° erhitzt; er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Phosphor ausserdem noch dadurch, dass er nicht giftig ist, und sich nicht in Schwefelkohlenstoff löst. Da er durch blosses Reiben sich nicht entzündet, so kann er nicht in derselben Weise wie der gewöhnliche Phosphor zu Zündhölzchen verwandt werden. Die sogenannten Antiphosphorfeuerzeuge oder die schwedischen Sicherheitshölzchen sind Zündhölzchen, welche auf einer besonderen Reibfläche gestrichen werden müssen; letztere besteht wesentlich aus rothem Phosphor, welcher mit Hülfe von Leim auf Pappe oder Holz gestrichen ist, während die Zündhölzchen Kaliumchlorat und Schwefelantimon enthalten, die sich wohl durch Reibung an dem rothen Phosphor, nicht aber durch Reibung an anderen Körpern leicht entzünden, und daher der Gefahr der Selbstentzündung nicht unterworfen sind.

Auch sshon bei gewöhnlicher Temperatur oder sehr gelinder Erwärmung verbindet sich der Phosphor mit Sauerstoff zu Phosphorigsäureanhydrit, einer sehr voluminösen Substanz von der Zusammensetzung P_2O_3, welche begierig Feuchtigkeit aufnimmt und sich dadurch in phosphorige Säure, H_3PO_3, verwandelt.

Versuch a. Wird Arsen in einem engen unten geschlossenen Glasröhrchen erhitzt, so verflüchtigt es sich ohne vorher zu schmelzen; indem sich die Dämpfe an dem oberen kälteren Theile des Röhrchens verdichten, bilden sie den sogenannten Arsenikspiegel, einen dunkelgrauen, metallisch glänzenden Ring; beim Verdampfen zeigt sich ein knoblauchartiger Geruch — ein Merkmal für das Vorhandensein von Arsen. Wird dagegen Arsen unter Zutritt von Sauerstoff erhitzt, so oxydiren sich die Dämpfe zu Arsenigsäureanhydrit, As_2O_3.

Versuch b. Wenn man ein Stückchen Arsen auf Kohle mit dem Löthrohre erhitzt, so verdampft das Arsen unter Verbreitung eines grauen Rauches und knoblauchartigen Geruches, während zugleich ein Theil dieser Dämpfe sich mit dem Sauerstoff der Luft zu einem weissen Rauche, Arsenigsäureanhydrit, verbindet. Wird Arsenigsäureanhydrit für sich verdampft, so ist der knoblauchartige Geruch nicht wahrzunehmen.

Versuch c. Wenn man ein Stückchen Arsen in einem eisernen Phosphorlöffelchen mit Hülfe der Löthrohrflamme zum Glühen erhitzt, und sodann in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche taucht, so brennt das Arsen mit lebhafter Flamme weiter, während die Wände der Flasche sich mit einem weissen Rauche, Arsenigsäureanhydrit, beschlagen. Dass dieser Stoff ein starkes Gift ist, ist allgemein bekannt.

Versuch a. Wenn man ein Stück gut ausgeglühter Kohle in starke Glühhitze versetzt und durch ein Löthrohr oder einen Blasebalg einen

Luftstrom darauf bläst, so fährt die Kohle zu glühen fort; sie verbrennt ohne Flamme, da sie nicht in den gasförmigen Zustand übergeht; vielmehr findet die Verbindung mit Sauerstoff an der festen Kohle selbst statt; auch erscheint kein Rauch, weil das Verbrennungsproduct ein Gas, Kohlensäureanhydrit, CO_2, ist.

Versuch b. Die Verbrennung der Kohle in reinem Sauerstoffgase geht ebenso ohne Flamme, aber mit glänzenderer Lichterscheinung vor sich, als in der atmosphärischen Luft. Um die Erscheinung zu beobachten, kann man ein Stückchen gut ausgeglühte Kohle in glühendem Zustande auf einen Phosphorlöffel legen und in eine weite mit Sauerstoff gefüllte Flasche tauchen. Senkt man, nachdem die Kohle verlöscht ist, einen brennenden oder glimmenden Spahn in die Flasche, so verlischt derselbe ebenfalls, weil das Kohlensäureanhydrit das Verbrennen eines Körpers nicht unterhält.

Versuch c. In folgender Weise lässt sich leicht die Verbrennung der Kohle in Sauerstoffgas ausführen und zugleich das Verbrennungsproduct ansammeln und untersuchen. In eine Glasröhre von schwer schmelzbarem Glas lege man einige Stückchen Kohle, und bringe das eine Ende derselben mit einem Sauerstoffapparate, das andere Ende mit der Vorlage, in welcher man die gebildete Kohlensäure anzusammeln gedenkt, in Verbindung. Der Sauerstoffapparat kann zweckmässig eine mit Kaliumchlorat gefüllte Röhre sein; besteht dieselbe aus einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer, so muss das aus demselben ausströmende Gas, bevor es in die Glasröhre zur Kohle gelangt, vermittelst eines Trockenapparates von Wasserdämpfen, welche durch die glühenden Kohlen ebenfalls zersetzt werden würden, befreit werden. Die Vorlage kann bestehen aus einem mit Wasser gefüllten und umgekehrt in Wasser stehenden Cylinder oder einer Flasche, unter welche das Gas durch ein Gasleitungsrohr geführt wird, oder aus einem möglichst hohen aufrecht mit der Oeffnung nach oben stehenden offenen Cylinder, zu dessen Boden das Gas mit Hülfe einer langen Glasröhre geleitet wird. Sobald die in der Glasröhre befindliche Kohle glüht, leitet man einen langsamen Strom von Sauerstoff darüber; indem sich die Kohle mit dem Sauerstoff unter lebhaftem Erglühen verbindet, entsteht Kohlensäureanhydrit, und zwar dem Raume nach gerade soviel von dieser Verbindung, als Sauerstoff aufgenommen wurde. Die wichtigsten Versuche, welche man mit dem Kohlensäureanhydrit anstellen kann, beziehen sich auf den Nachweis des hohen specifischen Gewichtes, insofern das Gas, wenn es in den unteren Theil des Cylinders geleitet wird, denselben von unten nach oben füllt, auch von einem Gefässe in ein anderes gegossen werden kann; ferner auf die Eigenschaft, dass es die Flamme oder das Glimmen eines Holzspahns zum Verlöschen bringt, und dass ebenfalls ein Thier, z. B. eine Fliege, welche hineingeworfen wird, durch das Gas getödtet wird.

Die Behauptung, dass Diamant, Graphit und Holzkohle chemisch

dieselben Körper sind, obgleich sie in Betreff ihrer physikalischen Merkmale so ungemein von einander abweichen, stützt sich auf die Erfahrung, dass Diamant und Graphit ebenso wie die amorphe Kohle sich in Sauerstoffgas — allerdings bei höherer Glühhitze — verbrennen lassen, dass das durch die Verbrennung von Diamant oder Graphit erzielte Gas in jeder Beziehung genau mit dem durch die Verbrennung von Kohle erzielten übereinstimmt, und dass durch Entziehung von Sauerstoff vermittelst Kaliums oder Natriums alle drei Gase schwarze amorphe Kohle zurücklassen.

Die Kohle wird in den Gewerben und im gewöhnlichen Leben namentlich zur Erzeugung von Wärme gebraucht und zwar aus dem Grunde, weil bei der Verbindung der Kohle mit Sauerstoff, wie bei jedem Verbindungsprocesse, Wärme erzeugt wird und weil der Verbindungsprocess, wenn er einmal eingeleitet ist, sich ohne weitere Hinzufügung von Wärme von aussen fortsetzt. Da der Verbindungsprocess nach der Formel $C + 2O = CO_2$ oder $2C + 4O = 2CO_2$ vor sich geht, so entstehen aus 12 Gewthln. Kohle 44 Gewthle. Kohlensäureanhydrit, oder aus 3 Gewthln. Kohle 11 Gewthle. Gas. Wenn man also in einem Ofen 3 Kilogramm Kohle verbrennt, so werden 8 Kilogramm Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, und 11 Kilogramm Kohlensäureanhydrit gehen durch den Schornstein in die Luft. Da die atmosphärische Luft, aus welcher der zum Verbrennen nöthige Sauerstoff entnommen wird, ungefähr 79 Proc. Stickstoff und 21 Proc. Sauerstoff enthält, so werden — unter der Voraussetzung, dass aller durch den Ofen hindurchgehende Sauerstoff verbraucht wird — mit je 21 Kilogramm Sauerstoff 79 Kilogramm Stickstoff, oder mit je 8 Kilogramm Sauerstoff 30 Kilogramm Stickstoff durch den Ofen hindurchgehen, also wird das Verbrennen von 3 Kilogramm Kohle zur Folge haben, dass 11 Kilogramm Kohlensäureanhydrit und 30 Kilogramm Stickstoff aus dem Schornstein heraustreten.

Die relative Wärmemenge, welche beim Verbrennen des Kohlenstoffs erzeugt wird, oder die Heizkraft des Kohlenstoffs bestimmt man durch die Ermittelung der Zahl von Gewichtseinheiten Wasser, welche durch eine Gewichtseinheit Kohlenstoff um 1 Grad erwärmt werden, und bezeichnet diese Zahl als Zahl der Wärmeeinheiten. Auf diese Weise hat man gefunden, dass die Heizkraft des Kohlenstoffs ungefähr $2^1/_2$ mal so gross ist, als die Heizkraft des lufttrocknen Holzes, während die Heizkraft des Wasserstoffs ungefähr $4^1/_3$ mal so gross ist als die des Kohlenstoffs.

Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in dem Verhältniss von 2 Volumen zu 1 Volumen (vergl. S. 17), 1) bei Einwirkung hoher Temperatur, 2) durch Einwirkung des elektrischen Funkens, 3) durch Berührung mit gewissen Körpern, namentlich Platinschwamm. Um die bezüglichen Versuche anzustellen, wendet man entweder Wasserstoff an, der schon vorher dargestellt und in einem Gasometer aufbewahrt ist, oder man stellt denselben kurz vor den Versuchen erst dar, und zwar am zweckmässigsten auf folgende Weise:

Eine gewöhnliche Flasche versehe man mit einem doppelt durchbohrten Korke, oder eine sogenannte Woulf'sche Flasche versehe man mit zwei durchbohrten Korken; nachdem man in die Flasche einige Stücke Zink gebracht hat, stecke man durch die eine Durchbohrung einen Glastrichter, durch die andere ein ziemlich hohes senkrecht aufsteigendes Gasleitungsrohr, dessen oberstes Ende in eine feine Spitze ausgeblasen und hierauf mit einer feinen Oeffnung versehen ist. Füllt man nun die Flasche durch den Trichter ungefähr halb mit Wasser und giesst hierauf ebenfalls durch den Trichter allmählich Schwefelsäure hinzu, so entsteht sogleich, indem das Zink die Stelle des Wasserstoffs der Schwefelsäure einnimmt und den Wasserstoff hierdurch frei macht, durch die Entwickelung von Wasserstoff ein Aufbrausen, in Folge dessen aus der oberen Spitze der Röhre zuerst ein Gemenge von Wasserstoff und atmosphärischer Luft, sodann mehr und mehr reiner Wasserstoff ausströmt. Da bei dieser Einrichtung des Apparates das Wasserstoffgas leicht durch mechanisch mitgerissene Schwefelsäure, Wasserdämpfe und geringe Mengen anderer Stoffe verunreinigt ist, so lässt man zweckmässig das Gas nicht sogleich in die senkrechte Röhre aufsteigen, sondern leitet es zuvor durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre in eine zum Theil mit Kalilösung gefüllte Flasche, in welcher Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff zurückgehalten werden, und von dieser zum Zweck der Entfernung des Wasserdampfes in einen Trockenapparat (letzterer besteht aus einer Röhre, welche mit Chlorcalciumstücken gefüllt ist, oder mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäure getränkt sind); aus dem Trockenapparate lässt man dann das Wasserstoffgas in die senkrechte Röhre aufsteigen. Mit diesem Apparate lassen sich folgende Versuche anstellen:

Fig. 5.

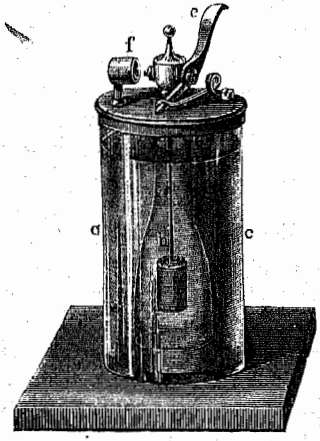
Versuch a. Nachdem das Gas längere Zeit durch den Apparat geströmt ist, und man die Ueberzeugung gewonnen hat, dass die atmosphärische Luft zum grössten Theil herausgetrieben ist, nähere man der Oeffnung des Gasleitungrohres einen brennenden Spahn; durch die hierbei stattfindende Erwärmung wird der ausströmende Wasserstoff veranlasst, sich mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft unter Erscheinung einer matt bläulichen Flamme zu verbinden; die Flamme ist sehr wenig leuchtend, da sich keine festen Körper in derselben befinden, aber von einer bedeutenden Heizkraft, $4^1/_3$ mal so gross, als die des Kohlenstoffs. — Da ein Gemenge von atmosphärischer Luft und Wasserstoff durch glühende Körper entzündet wird, hat man Sorge zu tragen, dass man nicht eher die Entzündung ausführt, als bis die atmosphärische Luft aus dem Inneren des Apparats entwichen ist, widrigenfalls die Entzündung sich leicht

dem Inneren des Apparats mittheilen und denselben zertrümmern möchte.

Versuch b. Dicht über die Oeffnung des Gasleitungsrohres halte man an die eine Seite des ausströmenden Gases den mit Elektricität geladenen Deckel eines Elektrophors und auf die andere Seite den Knöchel eines Fingers; sobald der Funke von dem Deckel auf den Finger durch das Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft überspringt, entzündet sich das Wasserstoffgas und brennt dann weiter. Die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff erfolgt also auch durch Einwirkung des elektrischen Funkens.

Versuch c. Man halte über das aus der Gasleitungsröhre ausströmende Wasserstoffgas ein Stück Platinschwamm, d. h. schwammartig feinvertheiltes Platin, so erglüht das Platin und kurz darauf verbindet sich das Wasserstoffgas mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Man schreibt diesen Vorgang der Einwirkung von Contact zu, d. h. der Einwirkung von feinvertheilten, also mit grosser Oberfläche versehenen Körpern, welche die Gase an ihrer Oberfläche verdichten und durch die Verdichtung so viel Wärme erzeugen, dass sie sich entzünden. Uebrigens besitzt das Platin diese Eigenschaft nicht allein, vielmehr kommt sie auch in mehr oder weniger hohem Grade dem feinvertheilten Glase, der Holzkohle und anderen Körpern zu. Auf die genannte Wirkung des Platinschwammes stützt sich die Einrichtung der sogenannten Platinfeuerzeuge oder Döbereiner'schen Wasserstoffzündmaschinen. Sie bestehen aus zwei Theilen: 1) einem Apparate, durch welchen vermittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure zu jeder Zeit gerade nur soviel Wasserstoff dargestellt wird, als man bedarf, und 2) aus einem Apparate, durch welchen der dargestellte Wasserstoff mit Platinschwamm in Contact gebracht wird. Der erste Apparat ist ein cylindrisches Glasgefäss, welches mit einem metallenen Deckel lose geschlossen ist. An diesem Deckel befindet sich in der Mitte eine kleine Oeffnung, unter welcher luftdicht eine oben und unten offene Glasglocke oder ein Glascylinder angekittet ist; von einem neben der Oeffnung angebrachten Häkchen hängt vermittelst eines Platindrahtes ein massiver Zinkkolben herab bis nahe oberhalb der unteren Oeffnung der Glocke; das Glasgefäss ist mit verdünnter Schwefelsäure ungefähr halb gefüllt. Ist nun die obere Oeffnung des Deckels offen, so steht die Flüssigkeit ausserhalb und innerhalb der Glocke wegen des gleichen Luftdrucks gleich hoch und umgiebt das Zink, in Folge dessen sich Wasserstoff innerhalb der Glocke entwickelt;

Fig. 6.



schliesst man dagegen die Oeffnung, so wird der Luftdruck innerhalb der Glocke vermehrt und drückt daher die Flüssigkeit aus der Glocke heraus, bis das Zink nicht mehr von der Flüssigkeit berührt wird; in Folge dessen hört die Gasentwickelung auf; wird die Oeffnung wiederum geöffnet, so entweicht das Wasserstoffgas, die Flüssigkeit kommt wiederum in Berührung mit dem Zink, u. s. w. Wenn nun über der Oeffnung ein durchbohrtes Säulchen mit einem Hahne angebracht ist, und wenn der Oeffnung des Hahnes gegenüber ein Platinschwamm befestigt ist, so kann man nach Belieben zu jeder Zeit Wasserstoff auf den Platinschwamm strömen lassen und dadurch eine Wasserstoffflamme erzeugen.

Versuch d. Um nachzuweisen, dass der chemischen Gleichung $2H + O = H_2O$ (oder $4H + 2O = 2H_2O$) gemäss durch die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff Wasser entsteht, kann man über die Wasserstoffflamme eine kalte Glasglocke halten; alsbald wird sich das Innere der Glocke mit Wassertröpfchen beschlagen. Es ist selbstverständlich, dass man zu diesem Versuche wohl getrocknetes Wasserstoffgas anwenden muss, da sonst der Verdacht nahe liegen würde, dass das in der Glocke erscheinende Wasser von dem Wasser der Gasentwickelungsflasche herrühre.

Versuch e. Die Wirkung des elektrischen Funkens auf ein Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft findet bei der elektrischen Pistole Anwendung. Sie besteht aus einer Röhre von Metall oder dickem Glase, welche an dem einen Ende geschlossen und an dem anderen offen ist; diese Röhre ist an einer Stelle senkrecht auf die Axe durchbohrt, und durch die Durchbohrung sind von beiden Seiten isolirt zwei Stifte gesteckt, deren Spitzen im Inneren der Röhre einige Millimeter von einander entfernt sind. Hält man nun diese Röhre mit der Oeffnung nach unten über das Rohr, aus welchem der Wasserstoff ausströmt, so lange, bis ein Theil der Höhlung sich mit Wasserstoff gefüllt hat, verschliesst hierauf die Oeffnung mit einem Korke und lässt einen elektrischen Funken von dem einen Stifte durch das Gasgemenge hindurch nach dem anderen Stifte, welcher vermittelst des menschlichen Körpers in leitender Verbindung mit dem Erdboden steht, hindurchschlagen, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft unter Feuererscheinung, und durch die hierbei entstehende Wärme wird das in der Pistole enthaltene Gas so stark ausgedehnt, dass der vorgesteckte Kork herausgetrieben und ein ziemlich starker Knall erzeugt wird.

Versuch f. Wenn man über die vertical stehende Röhre, an deren Ende eine Wasserstoffflamme brennt, eine andere Röhre — gleichgültig von welcher Substanz — oder eine Flasche hinwegschiebt, so hört man unter gewissen Umständen, welche von der Grösse der Flamme und der Höhe und der Weite der Röhre abhängig sind, einen Ton, ähnlich demjenigen einer Harmonika. Der Ton entsteht in Folge einer Anzahl von schnell aufeinander folgenden Explosionen. Die Vorrichtung führt den Namen chemische Harmonika (Fig. 7).

Da ein Gemenge von zwei Maass Wasserstoffgas und ein Maass Sauerstoffgas sich mit starkem Knalle mit einander verbinden, so nennt man eine solche Gasmischung Knallgas. Eine Schweinsblase, welche mit diesen Gasen in dem angegebenen Verhältnisse gefüllt ist, entzündet sich daher beim Erhitzen mit starkem Knalle.

Versuch g. Wenn man statt des senkrecht aufsteigenden Gasleitungsrohres ein nach unten gebogenes Rohr anwendet und die Oeffnung desselben in Seifenwasser leitet, so dass sich Blasen bilden, welche mit Wasserstoffgas gefüllt sind, so explodiren diese durch einen brennenden Spahn mit starkem Knalle, indem das Wasserstoffgas sich mit dem Sauerstoffgas der Luft zu Wasser verbindet. Dieser Versuch gelingt besser, wenn man die Seifenblasen mit dem Knallgase füllt, welches man durch die Zersetzung des Wassers mit Hülfe des galvanischen Stromes gewinnt.

Da durch die Verbrennung des Wasserstoffgases mit Sauerstoffgas eine sehr grosse Hitze erzeugt wird, so benutzt man sie häufig, um

Fig. 7.

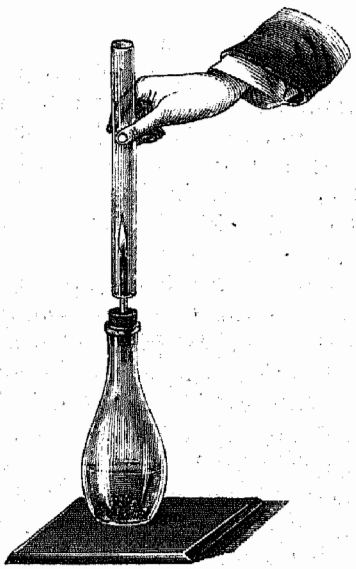
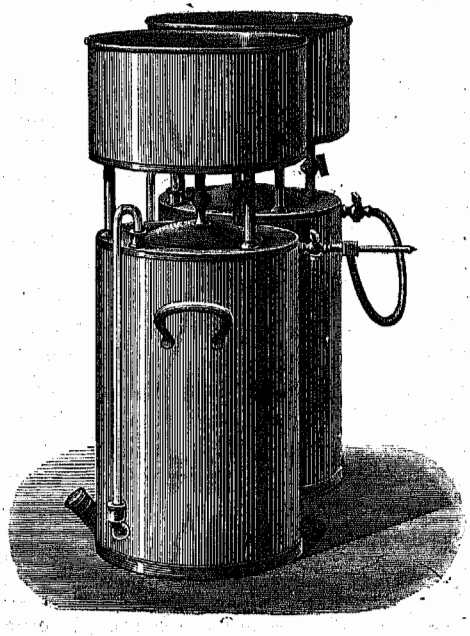


Fig. 8.



Körper stark zu glühen und sie dadurch entweder zu schmelzen, oder zu oxydiren, oder in stark leuchtende Weissglühhitze zu versetzen. Solche Vorrichtungen bezeichnet man mit dem Namen Knallgasgebläse (Fig. 8).

Versuch h. Das Knallgasgebläse besteht aus zwei Gasometern, von

denen das eine Wasserstoff und das andere Sauerstoff enthält; aus den Gasometern führt man die Gase nach einer Röhre, so dass sie sich erst an der Spitze derselben vermischen; fände die Vermischung schon früher statt, so würde Explosion unvermeidlich sein. Lässt man zuerst aus dem Wasserstoffgasometer allein das Gas aus der Röhre austreten, so brennt es, indem es sich mit dem auf einen weiten Raum verbreiteten Sauerstoff der Luft verbindet, mit grosser Flamme; wird hingegen aus dem anderen Gasometer Sauerstoff hinzugelassen, so verkleinert sich die Flamme und die Hitze ist um so intensiver, in einem je kleineren Raume die Verbrennung stattfindet. In dieser Flamme kann man die strengflüssigsten Körper, wie z. B. Platin oder Quarz, schmelzen.

Wird die Flamme des Knallgasgebläses auf ein Stück Kreide geleitet, so geräth diese ins Weissglühen und verbreitet ein so ungemein helles Licht, dass man es als Stellvertreter der Sonne in Anwendung gebracht hat. Das ist namentlich der Fall in Betreff des Hydro-Oxygen-Gasmikroskops; ausserdem findet dieses sogenannte Drummond'sche Licht Anwendung bei der Herstellung der sogenannten Nebelbilder oder *Dissolving views* und als Signallicht auf Leuchtthürmen.

Im Allgemeinen ist in Betreff der Verbindung des Sauerstoffs mit den Nichtmetallen zu bemerken, dass nur der Stickstoff und die Salzbilder Chlor, Brom, Jod und Fluor sich nicht unmittelbar mit Sauerstoff verbinden; von diesen geht Fluor überhaupt keine Verbindung mit Sauerstoff ein, während die übrigen sich durch Vermittelung anderer Körper mit Sauerstoff verbinden, z. B. N_2O, NO, NO_2, N_2O_5.

7. Verbindung der Metalle mit Metallen.

Versuch. Schmilzt man 5 Gewthle. Blei mit 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Wismuth zusammen, so erhält man ein Metallgemisch, welches, nachdem es erstarrt ist, bei 98° C., also noch unter dem Siedepunkte des Wassers schmilzt. Es liegt also der Schmelzpunkt dieser Verbindung weit tiefer als der Schmelzpunkt ihrer Bestandtheile, da das Blei bei 325°, das Wismuth bei 265° und das Zinn bei 228° schmilzt. Eine Mischung von 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn (Rose'sches Metallgemisch) schmilzt bei $93^3/_4$°.

Versuch. Schmilzt man in einem Tiegel 70 Gewthle. Kupfer und in einem anderen 30 Thle. Zink, und giesst hierauf beide geschmolzene Massen zusammen, so vereinigen sich die beiden Metalle unter so grosser Erwärmung, dass ein Theil des Gemisches herausgeworfen wird; das Verbindungsproduct ist das Messing von goldgelber Farbe.

Versuch. Schmilzt man 1 Thl. Zinn mit 1 Thl. Blei zusammen, so erhält man ein Metallgemisch (unter dem Namen Schnellloth bekannt),

dessen Schmelzpunkt unter den Schmelzpunkten beider Bestandtheile liegt.

Die Verbindungen der Metalle unter einander werden im Allgemeinen Legirungen genannt; diejenigen, welche Quecksilber enthalten, führen im Besonderen den Namen Amalgame. Im Allgemeinen sind sie nicht eigentliche chemische Verbindungen, sondern vielmehr Gemenge; doch sind einige derselben auch krystallinisch zu erhalten und können aus diesem Grunde als chemische Verbindungen bezeichnet werden, zumal wenn die Bestandtheile in den einfachen Verhältnissen der Atomgewichte zu einander stehen. Auch spricht für die chemische Verbindung der Umstand, dass bei der Vereinigung der beiden Bestandtheile häufig Wärme erzeugt wird, und dass die Eigenschaften der Verbindung oft bedeutend von den Eigenschaften der Bestandtheile abweichen.

B. Verbindung der einfachen Körper mit zusammengesetzten Körpern.

8. Verbindung der Metalle mit den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft, Sauerstoff, Wasser und Kohlensäureanhydrit.

Versuch. Wenn man frische Eisenfeilspähne an der trocknen atmosphärischen Luft liegen lässt, so halten sie sich ungeändert; wenn man sie ferner unter ausgekochtem Wasser in einem verschlossenen Gefässe liegen lässt, so bleiben sie auch ungeändert; wenn man dagegen das Wasser abschüttet und sie hierauf in feuchtem Zustande der Luft aussetzt, so überziehen sie sich bald mit braunem Eisenrost und verwandeln sich bald ganz und gar in eine pulverige, pomeranzengelbe bis braune Masse, Eisenhydroxyd, im Allgemeinen von der Zusammensetzung $(Fe_2)_2 H_6 O_9$ oder $2 Fe_2 O_3, 3 H_2 O$; der hierbei stattfindende Process kann in seinem Endresultat durch die Gleichung $4 Fe + 6 O + 3 H_2 O = (Fe_2)_2 H_6 O_9$ ausgedrückt werden; doch enthält die Masse auch meist mehr oder minder grosse Mengen von Ferrocarbonat und Ammoniak, indem Kohlensäureanhydrit und Ammoniak gleichfalls aus der Luft aufgenommen werden. Polirtes Eisen ist dem Rosten weniger ausgesetzt als rauhes; auch geht die Oxydation meist von Stellen aus, in welchen sich feine Risse befinden, die durch Eisenoxyduloxyd ausgefüllt sind, oder von solchen Stellen, an welchen sich kleine Partien von Graphit befinden, indem diese mit dem benachbarten metallischen Eisen einen galvanischen Strom veranlassen, der das Rosten des Eisens zur Folge hat.

Versuch. Wenn Blei mit destillirtem Wasser übergossen und der

Luft ausgesetzt wird, so nimmt es Sauerstoff und Wasser auf und verwandelt sich in Bleihydroxyd, nach der chemischen Gleichung $Pb + O + H_2O = PbH_2O_2$, welches sich zum Theil in Wasser löst; namentlich findet diese Umwandlung statt, wenn man Wasser destillirt und den Dampf durch Bleiröhren leitet. Wenn dagegen Blei mit Brunnenwasser, welches, wie dies fast stets der Fall ist, Sulfate aufgelöst enthält, in Berührung steht, so wird kein Blei aufgelöst, da das Bleisulfat in Wasser gänzlich unlöslich ist; man kann daher ohne Gefahr für die Gesundheit Brunnenwasser durch Bleiröhren leiten, während Regenwasser auf das Blei einwirken würde.

Kupfer hält sich in trockner atmosphärischer Luft vollständig metallisch, dagegen nimmt es in feuchter Luft im Laufe der Zeit Sauerstoff, Wasser und Kohlensäureanhydrit auf und überzieht sich mit einer grünen Schicht von basischem Kupfercarbonat oder einer Verbindung von Kupferhydroxyd mit Kupfercarbonat, welches im gemeinen Leben häufig Grünspahn (nicht zu verwechseln mit essigsaurem Kupferoxyd) genannt wird: $2Cu + 2O + CO_2 + H_2O = Cu_2H_2CO_5 = CuH_2O_2, CuCO_3$.

Versuch. Wenn man ein Stück Kalium auseinander schneidet, oder die Oberfläche abschabt, so zeigt es vollständigen Metallglanz, der aber an der atmosphärischen Luft bald verschwindet. Lässt man es längere Zeit an der Luft liegen, so nimmt es gleichzeitig Sauerstoff, Wasser und Kohlensäureanhydrit auf und verwandelt sich in ein Gemenge von Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat, so dass also gleichzeig folgende beiden chemischen Processe stattfinden: $2K + O + H_2O = 2KHO$ und $2K + O + CO_2 = K_2CO_3$.

Versuch. Natrium, ebenso behandelt, zeigt ein dem Kalium entsprechendes Verhalten.

Zink bewahrt an der feuchten Luft nicht seinen metallischen Glanz, sondern überzieht sich bald mit einer dünnen, zusammenhängenden Schicht von basischem Zinkcarbonat, indem es Sauerstoff, Wasser und Kohlensäureanhydrit aufnimmt.

Aluminium, Zinn und die edelen Metalle bleiben an der Luft unter den gewöhnlichen Umständen ungeändert.

9. Höhere Oxydation von Sauerstoffverbindungen durch Sauerstoff.

Verschiedene niedere Oxydationsstufen lassen sich durch Einwirkung von Sauerstoff in höhere umwandeln. Hierzu gehört zunächst das Stickoxydgas, welches man nach einem später zu erläuternden Verfahren durch Behandlung von Kupfer mit Salpetersäure, wodurch Kupfernitrat und Stickoxydgas entsteht, in einem mit Wasser gesperrten Gefässe auffangen kann.

Versuch. Wenn man das Gefäss, in welchem sich Stickoxydgas befindet, öffnet, so dass die atmosphärische Luft Zutritt hat, so färbt sich das Gas braun, indem sich das farblose Stickoxydgas durch Aufnahme von Sauerstoff in Stickstoffsuperoxyd verwandelt, nach der Gleichung: $NO + O = NO_2$.

Versuch. Wenn Kohlenoxydgas, CO, in der Glühhitze mit Sauerstoff zusammenkommt, so nimmt es ausser dem einen Atom Sauerstoff, welches es schon besitzt, noch ein Atom auf und verwandelt sich dadurch in Kohlensäureanhydrit, nach der Gleichung: $CO + O = CO_2$. Um diesen Versuch auszuführen, braucht man nur in einem Ofen ein Feuer von Holzkohlen oder Coaks anzuzünden und wenn diese im Glühen sind, den Luftzutritt von unten zu vermindern; der durch den Rost eintretende Sauerstoff verbindet sich mit einem Theile der untersten Kohlenschicht zu Kohlensäureanhydrit ($C + 2O = CO_2$), welches hierauf an einen Theil der oberen Schicht von Kohlen die Hälfte seines Sauerstoffgehalts abgiebt ($CO_2 + C = 2CO$) und dadurch 2 Moleküle Kohlenoxydgas bildet; letzteres erscheint über den Kohlen; sobald nun oberhalb der Kohlen Luft hinzugelassen wird, so verbindet sich bei obwaltender Glühhitze der Sauerstoff der Luft mit dem Kohlenoxydgas unter Erscheinung einer blauen, wenig leuchtenden Flamme zu Kohlensäureanhydrit nach der Gleichung $CO + O = CO_2$; die Flamme ist wenig leuchtend, weil in derselben keine festen Theile zum Glühen kommen.

Versuch. Wenn Kupferoxydul, Cu_2O, in einem Porzellantiegel bei Luftzutritt längere Zeit erhitzt wird, so geht die rothe Farbe allmählich in eine schwarze über, indem das Kupferoxydul noch mehr Sauerstoff aufnimmt und sich hierdurch in Kupferoxyd verwandelt, nach der Gleichung:

$$Cu_2O + O = 2CuO, \text{ oder } 2CuO + 2O = 4CuO.$$

Dass Bleioxyd, PbO, bei Luftzutritt der anfangenden Glühhitze ausgesetzt noch mehr Sauerstoff aufnimmt und sich dadurch in Bleisuperoxydul, Pb_3O_4 (Mennige), nach der Gleichung $3PbO + O = Pb_3O_4$, verwandelt, ist schon früher (S. 71) erwähnt. Dieser bei anfangender dunkeler Rothglühhitze aufgenommene Sauerstoff wird jedoch wieder ausgeschieden, sobald die Mennige der Rothglühhitze ausgesetzt wird.

Versuch. Wenn Eisenhammerschlag — im Allgemeinen Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 oder FeO, Fe_2O_3 —, ohne dass er mit metallischem Eisen in Berührung steht, längere Zeit bei Luftzutritt erhitzt wird, so nimmt er mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine schwarze Masse, deren Pulver eine rothe Farbe besitzt. Die diesen Process darstellende chemische Gleichung ist: $2Fe_3O_4 + O = 3Fe_2O_3$.

In Betreff der Eisenoxydul- oder Ferroverbindungen ist schon hier im Allgemeinen zu bemerken, dass sie ein grosses Bestreben haben, sich durch fernere Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyd- oder Ferriverbindungen zu verwandeln; da jedoch diese Processe nicht reine Ver-

bindungsprocesse sind, sondern da vielmehr mit den Verbindungen auch Zersetzungen stattfinden, so werden sie später, wenn von den Vertauschungsprocessen die Rede sein wird, behandelt werden.

Aus den vorhergehenden Versuchen ist klar geworden, dass Sauerstoff, Schwefel (auch Selen und Tellur) und die Salzbilder Chlor, Brom, Jod und Fluor sich durch ihre Verwandtschaft zu anderen einfachen Stoffen, namentlich zu Wasserstoff und den Metallen, auszeichnen; eine andere Gruppe von Körpern, welche sich in chemischer Hinsicht gegenüberstehen und ihre entgegengesetzten Eigenschaften auszugleichen suchen, sind, wie früher gezeigt worden ist, die Basen und die Säuren; diese unterscheiden sich aber wesentlich von den beiden entgegengesetzten Gruppen der einfachen Stoffe dadurch, dass Säuren und Basen als solche sich nicht mit einander verbinden, sondern sich mit einander zersetzen, indem sie Wasser ausscheiden. Es liegen nun die Fragen nahe, welche Eigenschaft diejenigen Stoffe zeigen, welche aus den Säuren und Basen durch Ausscheidung von Wasser entstehen oder wenigstens theoretisch abgeleitet werden können, also im Besonderen:

1) Wie verhalten sich die Anhydrite der Basen, d. h. die Metalloxyde gegen Wasser?

2) Wie verhalten sich die Anhydrite der Säuren gegen Wasser?

3) Wie verhalten sich die Anhydrite der Säuren zu den Anhydriten der Basen?

C. Verbindung der zusammengesetzten Körper mit zusammengesetzten Körpern.

10. Verbindung der Metalloxyde mit Wasser.

Versuch. Wenn gebrannter Kalk oder Calciumoxyd, CaO (erhalten durch Glühen von Calciumcarbonat, welches hierbei in Calciumoxyd und Kohlensäureanhydrit zerfällt, $CaCO_3 = CaO + CO_2$), mit Wasser übergossen wird, so wird das Wasser unter Freiwerden von Wärme aufgenommen, und das Calciumoxyd ist dadurch in Calciumhydroxyd, CaH_2O_2, verwandelt, nach der Gleichung $CaO + H_2O = CaH_2O_2$. Man bezeichnet diesen chemischen Process, welcher im Maurergewerbe eine sehr bedeutende Rolle spielt, mit dem Ausdrucke Löschen des Kalks und nennt das Calciumhydroxyd selbst gelöschten Kalk. Wenn man zum Löschen des Kalks gerade nur die hinreichende Menge Wasser, nämlich $H_2O = 18$ im Verhältniss zu $CaO = 56$, anwendet, so zerfällt er unter Aufblähen zu einer weissen, feinpulverigen Masse. Setzt man mehr Wasser

hinzu, so entsteht ein weisser Brei, und mit einer noch grösseren Menge von Wasser eine milchähnliche Flüssigkeit, die Kalkmilch; letztere klärt sich bei längerem Stehen, indem sie sich in einen Bodensatz von Kalkbrei und eine wasserhelle Lösung von Calciumhydroxyd in Wasser scheidet; diese Lösung enthält ungefähr 1 Theil feste Substanz in 750 Theilen Wasser. Steht die Lösung längere Zeit an der Luft, oder bläst man Athem aus der Lunge hinein, so nimmt der aufgelöste Kalk Kohlensäureanhydrit auf und verwandelt sich in Calciumcarbonat, in Folge dessen die klare Flüssigkeit sich trübt und allmählich Calciumcarbonat absetzt. — Der Kalkbrei besteht aus einem Gemenge von ungelöstem Calciumhydroxyd und einer wässerigen Lösung dieses Körpers. Wenn nun das Wasser verdampft, so scheiden sich die früher gelösten Theilchen aus und verbinden die ungelösten Theilchen, so dass hierdurch eine zusammenhängende steinartige Masse entsteht. Man benutzt daher den Kalk als Mörtel, um Steine fest mit einander zu verbinden. Dem Kalkbrei setzt man vor der Verarbeitung eine ziemlich bedeutende Menge Sand zu, welcher namentlich den Zweck hat, das Schwinden der Kalkmasse zu verringern, und da Kalk an Sand stark adhärirt, der Masse mehr Festigkeit zu geben.

Ausser dem Calciumoxyd nehmen nur Kaliumoxyd, K_2O, Natriumoxyd, Na_2O, Baryumoxyd, BaO, und Strontiumoxyd, SrO, unter Erhitzung und in kurzer Zeit Wasser auf, Magnesiumoxyd nur langsam und ohne merkbares Freiwerden von Wärme, indem sie sich nach Maassgabe der Gleichungen

$$K_2O + H_2O = 2HKO,$$
$$Na_2O + H_2O = 2HNaO,$$
$$BaO + H_2O = BaH_2O_2$$

und

$$MgO + H_2O = MgH_2O_2$$

in die Hydroxyde der entsprechenden Metalle umwandeln.

Die übrigen Metalloxyde verbinden sich unmittelbar nicht mit Wasser, höchstens dass sich das Bleioxyd in sehr geringer Menge darin auflöst.

11. Verbindung der Anhydrite der Säuren mit Wasser.

Versuch. Wenn Phosphorsäureanhydrit, wie man es durch Verbrennen von Phosphor in trocknem Sauerstoff oder trockner atmosphärischer Luft erhält, der feuchten atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, so zerfliesst es schnell zu Metaphosphorsäure, indem $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ wird. Wenn die Metaphosphorsäure noch mehr Wasser aus der Luft aufnimmt, oder wenn man absichtlich Wasser hinzusetzt, so verwandelt sie sich nach mehreren Tagen bei gewöhnlicher Temperatur, oder schneller beim Kochen in gewöhnliche Phosphorsäure, welche sich

aus der syrupdicken Lösung krystallinisch ausscheidet; der hierbei stattfindende Vorgang ist:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4 \text{ oder } \frac{1}{2}(P_2O_5, 3H_2O).$$

Versuch. Eine mit Nordhäuser Schwefelsäure zum Theil gefüllte Glasflasche zeigt über der Flüssigkeit, so lange sie geschlossen ist, einen durchsichtigen, nicht mit Nebel oder Rauch gefüllten Raum; sobald das Gefäss jedoch geöffnet wird, steigt aus der Oeffnung ein Nebel oder Rauch, dem diese Flüssigkeit den Namen rauchendes Vitriolöl verdankt. Die Erklärung für diesen Vorgang ist folgende: Die Nordhäuser Schwefelsäure ist ein Gemisch von Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrit; die Schwefelsäure, von der Zusammensetzung H_2SO_4, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und nicht gasförmig, das Schwefelsäureanhydrit dagegen, von der Zusammensetzung SO_3, verdampft bei gewöhnlicher Temperatur und bildet in diesem Zustande ein farbloses, also unsichtbares Gas. Tritt nun dieses Gas in die atmosphärische Luft, die stets eine mehr oder minder grosse Menge Wasserdampf enthält, so verbindet es sich mit dem Wasserdampf, so dass $SO_3 + H_2O$ zu H_2SO_4 zusammentritt, zu Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, sondern flüssig ist; es findet also Verdichtung zu kleinen Tröpfchen statt, welche in der Luft suspendirt sind; viele dieser Tröpfchen zusammen bilden einen Nebel, der fälschlich auch Rauch genannt wird. — Wenn man zu rauchendem Vitriolöl Wasser schüttet, so verliert es die Eigenschaft des Rauchens, da das Schwefelsäureanhydrit mit dem Wasser sich zu Schwefelsäure verbindet.

Versuch. Wird Borsäureanhydrit, häufig glasige Borsäure genannt, erhalten durch Glühen von Borsäure, H_3BO_3, an der feuchten Luft liegen gelassen, so wird die glasige Masse trübe und undurchsichtig und zerfällt endlich zu einem feinen weissen Pulver, welches Borsäure ist; dieselbe Umänderung kann schneller herbeigeführt werden, wenn man gestossenes Borsäureanhydrit in heissem Wasser auflöst und die Lösung hierauf abkühlt; da die Borsäure in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so scheidet sie sich beim Erkalten der Lösung aus, und zwar in schuppigen Krystallen. Der Vorgang, welcher bei der Verwandlung des Borsäureanhydrits in Borsäure stattfindet, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3.$$

Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass ausser Phosphorsäureanhydrit und Schwefelsäureanhydrit sich Salpetersäureanhydrit, N_2O_5, ebenfalls mit Wasser unter Wärmeentwickelung zu Salpetersäure verbindet ($N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$); dagegen scheinen Kohlensäureanhydrit, Chromsäureanhydrit und Schwefligsäureanhydrit keine eigentlichen Verbindungen mit Wasser einzugehen, sondern

sich als Anhydrite in Wasser aufzulösen. Kieselsäureanhydrit verbindet sich nicht unmittelbar mit Wasser und ist auch in Wasser nicht löslich.

12. Verbindung der Anhydrite der Säuren mit Metalloxyden.

Versuch. Wenn man Bleioxyd mit gepulvertem Kieselsäureanhydrit (feinem Sand) stark glüht, so schmelzen sie zu einem durchsichtigen gelben Glase, Bleisilicat, zusammen. Da Bleioxyd sich leicht mit der Kieselsäure von Porzellan- oder Thontiegeln verbindet, so ist es gerathen, den Versuch nicht in vollständigen Tiegeln, sondern nur in Scherben auszuführen. Das Bleisilicat bildet den Hauptbestandtheil des Krystallglases, des Flintglases und der Glasur der irdenen Gefässe.

Aehnlich wie das Kieselsäureanhydrit verhält sich das Borsäureanhydrit.

Im Allgemeinen ist aber festzuhalten, dass die Anhydrite der Säuren sich sehr schwierig mit den Metalloxyden verbinden, während die Bildung der entsprechenden Salze durch Zusammenbringen der Anhydrite der Säuren mit den Basen meist leicht vor sich geht. So nimmt trocknes Calciumoxyd, wenn über dasselbe ein Strom von trocknem Kohlensäureanhydrit geleitet wird, letzteres nicht auf; während Stücke von Calciumhydroxyd (gelöschter Kalk) das Kohlensäureanhydrit unter Ausscheidung von Wasser begierig aufnehmen.

13. Verbindung des Ammoniaks mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Säuren.

Es ist schon früher angedeutet worden, dass das Ammoniak, NH_3, mit gewissen wasserstoffhaltigen Körpern Verbindungen bildet, welche sich ganz so verhalten, als ob sie Verbindungen eines Metalles von der Zusammensetzung H_4N seien. Dieses bis jetzt noch nicht dargestellte, aber doch als existirend angenommene Metall wird Ammonium genannt. Auffallend ist, dass dieses Metall ein zusammengesetzter Körper sein würde, während alle bekannten Metalle einfache Stoffe sind.

Versuch. Wenn Ammoniak mit Wasser zusammenkommt, so löst es sich reichlich in demselben auf und bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von dem intensiven Geruch des Ammoniakgases und von stark alkalischer Reaction, also einer Reaction, wie sie z. B. Kaliumhydroxyd, KHO, zeigt. Vergleicht man nun die Formel für Ammoniak und Wasser mit KHO, so liegt es nahe, $H_3N + H_2O$ aufzufassen als $(H_4N)HO$, wo dann das H_4N dem Kalium entspricht; da nun H_4N Ammonium genannt

wird, so würde H_4NHO Ammoniumhydroxyd sein. Eine Verbindung von 2 Molekülen Ammoniak mit einem Molekül Wasser, $2H_3N + H_2O$, kann ferner als $(H_4N)_2O$ aufgefasst und daher, analog dem Kaliumoxyd, K_2O, als Ammoniumoxyd bezeichnet werden.

Versuch. Leitet man Schwefelwasserstoff (erhalten durch Uebergiessen von Einfach-Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure) mit Hülfe eines Gasleitungsrohres in Ammoniakwasser so lange bis kein Schwefelwasserstoff mehr aufgenommen wird, und zwar in dem Verhältniss von 1 Mol. Ammoniak zu 1 Mol. Schwefelwasserstoff, $NH_3 + H_2S$, so verbinden sich beide zu der wässerigen Lösung eines Körpers, der in seinem Verhalten dem Kaliumhydrosulfid, KHS, ähnlich ist, und in der Zusammensetzung dem Kaliumhydroxyd entspricht und daher als $(H_4N)HS$, Ammoniumhydrosulfid, bezeichnet werden kann. Die diesen Verbindungsprocess darstellende Gleichung würde sein: $H_3N + H_2S = (H_4N)HS = AmHS$. Die Lösung ist anfangs farblos, wird aber mit der Zeit durch Zersetzung gelb.

Versuch. Man theile eine gewisse Menge von Ammoniakwasser in zwei gleiche Theile, sättige den einen Theil mit Schwefelwasserstoff und füge dann den zweiten Theil des Ammoniakwassers hinzu, so verbinden sich beide zu der Lösung eines Körpers, der in seinem Verhalten der Lösung von Kaliumsulfid, K_2S, entspricht; es ist daher gerechtfertigt, die entstandene Verbindung als Ammoniumsulfid aufzufassen gemäss den beiden Gleichungen:

$$H_3N + H_2S = (H_4N)HS$$

und

$$(H_3N + H_2S) + H_3N = (H_4N)HS + H_3N = (H_4N)_2S = Am_2S.$$

Dieses Ammoniumsulfid lässt sich als krystallinischer sehr leicht zersetzbarer Körper darstellen, wenn man zwei Volumen trocknes Ammoniakgas mit 1 Volumen Schwefelwasserstoffgas bei sehr niederer Temperatur zusammenleitet. Das Ammoniumsulfid ebenso wie das Ammoniumhydrosulfid werden in der analytischen Chemie angewandt um aus den Lösungen von Salzen die Sulfide der Metalle auszuscheiden und die Qualität der Metalle an den Eigenschaften ihrer Sulfide zu erkennen. Fügt man z. B. zu einer Lösung von Ferrosulfat, $FeSO_4$, eine Lösung von Ammoniumsulfid, $(H_4N)_2S$, so vertauschen diese beiden Körper ihre Bestandtheile und man erhält eine Lösung von Ammoniumsulfat und einen schwarzen Niederschlag von Einfach-Schwefeleisen, nach der Gleichung:

$$FeSO_4 + (H_4N)_2S = (H_4N)_2SO_4 + FeS.$$

Versuch. Wenn man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab über Ammoniakwasser hält, so erscheint ein weisser Rauch. Dieser Rauch entsteht dadurch, dass die beiden Gase Ammoniak und Chlorwasserstoff sich mit einander zu einem Körper verbinden, der bei gewöhnlicher Temperatur fest ist; der hierbei stattfindende Process ist $H_3N + HCl$

$= H_4NCl = AmCl$. Man benutzt diese Erscheinung in der analytischen Chemie zur Erkennung der Anwesenheit von Ammoniak.

Versuch. Man füge zu Ammoniakwasser allmählich soviel Salzsäure, dass die alkalische Reaction aufgehoben ist, dass also weder rothes Lackmuspapier blau, noch blaues Lackmuspapier roth gefärbt wird. Wenn die Flüssigkeit hierauf bei gelinder Wärme abgedampft wird, so erhält man als Rückstand das Ammoniumchlorid oder den Salmiak.

Versuch. Wenn man über Ammoniakwasser ein Glasstäbchen hält, welches man vorher in Salpetersäure getaucht hat, so erscheint ein Rauch, ähnlich dem Rauche, welchen das Zusammentreten von Ammoniak- und Salzsäuredämpfen erzeugt; dieser Rauch besteht aus Ammoniumnitrat, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, während sowohl Ammoniak als auch Salpetersäure bei derselben Temperatur gasförmig waren; der hierbei stattfindende chemische Vorgang wird durch die Gleichung $H_3N + HNO_3 = (H_4N)NO_3$ ausgedrückt. Man benutzt diese Erscheinung in der qualitativen Analyse zur Nachweisung der Gegenwart von Ammoniakdämpfen.

Versuch. Derselbe chemische Process findet statt, wenn man die wässerige Lösung von Ammoniak mit soviel Salpetersäure versetzt, dass die Flüssigkeit neutral wird. Dampft man die wässerige Lösung bei mässiger Wärme ein, so erhält man das Ammoniumnitrat, H_4NNO_3, in farblosen Krystallen, welche aus der Luft leicht Wasser anziehen und hierdurch zerfliessen. Man benutzt das Ammoniumnitrat vorzüglich zur Darstellung des Stickoxydulgases, welches neben Wasser beim Erhitzen des Salzes entsteht. Da bei der Auflösung dieses Salzes beträchtliche Kälte entsteht, so wird es auch häufig zu Kältemischungen angewandt.

Versuch. Wenn man ein mit Schwefelsäure befeuchtetes Glasstäbchen über Ammoniakwasser hält, so erscheint kein Rauch, weil die Schwefelsäure, im Gegensatz zur Salpetersäure und Salzsäure, bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig sein kann. Wenn man dagegen flüssige Schwefelsäure mit Ammoniakwasser mischt, bis die Flüssigkeit weder rothes Lackmuspapier blau, noch blaues Lackmuspapier roth färbt, und hierauf bei gelinder Wärme abdampft, so erhält man Krystalle von Ammoniumsulfat, welche mit dem des Kaliumsulfats gleiche Form haben, also mit demselben isomorph sind. Die chemische Verbindung von Ammoniak und Schwefelsäure findet nach der Gleichung $2H_3N + H_2SO_4 = (H_4N)_2SO_4$ statt. Im Grossen erhält man das Ammoniumsulfat als Nebenproduct bei der Bereitung des Leuchtgases, indem man das durch die Destillation der Steinkohlen erzeugte Gas durch Schwefelsäure leitet, welche das Ammoniak aufnimmt, auf das Kohlenwasserstoffgas dagegen nicht einwirkt. Das Ammoniumsulfat findet Anwendung bei der Darstellung des Ammoniakalauns, welcher eine Verbindung von Ammoniumsulfat mit Aluminiumsulfat ist.

14. Verbindung der einfachen Salze zu Doppelsalzen.

Versuch. Wenn man eine nicht allzu verdünnte Lösung von Kaliumchlorid, KCl, mit einer wässerigen Lösung von Platinchlorid, $PtCl_4$, versetzt, so erscheint augenblicklich, oder bei grösserer Verdünnung nach einiger Zeit ein krystallinisch-körniger gelber Niederschlag, von der Zusammensetzung K_2PtCl_6; dieser Niederschlag kann entweder als eine Verbindung vom sechsfachen Typus Chlorwasserstoff, (H_6Cl_6), betrachtet werden, insofern von den 6 At. Wasserstoff 2 At. durch 2 At. des einwerthigen Kaliums und 4 At. durch 1 At. des vierwerthigen Platins vertreten sind, also $\left.\begin{matrix}2K\\Pt\end{matrix}\right\}Cl_6$, oder als eine Verbindung von 2 Molekülen Kaliumchlorid mit 1 Molekül Platinchlorid, $2KCl, PtCl_4$; bei letzterer Auffassung würde die Verbindung als Doppelsalz zu bezeichnen sein. Da das Kaliumplatinchlorid in Alkohol ganz unlöslich ist, so dient ein Zusatz von Alkohol dazu, um bei grösserer Verdünnung der beiden Lösungen doch noch einen Niederschlag zu erzeugen. Fällt bei grösserer Verdünnung der Kaliumchloridlösung bei Zusatz von Platinchlorid kein Niederschlag, so kommt das daher, dass das Kaliumplatinchlorid nicht unlöslich in Wasser, sondern nur schwerlöslich ist; dampft man die Lösung sodann ein, und setzt Alkohol hinzu, so bleibt das Kaliumplatinchlorid, welches in Alkohol ganz unlöslich ist, zurück, während das überschüssige Platinchlorid und das vorhandene Natriumplatinchlorid sich auflöst. Dieses Verfahren findet bei der quantitativen Analyse Anwendung. Hat man eine verdünnte Lösung von Kaliumchlorid und Natriumchlorid mit Platinchlorid behandelt, sodann eingedampft und den Rückstand mit Weingeist ausgezogen, wodurch das vorhandene Natriumplatinchlorid und das überschüssige Platinchlorid entfernt sind, und ergiebt die Wägung, dass der aus $K_2Cl_2, PtCl_4$ bestehende Rückstand z. B. 0·3 g wiegt, so ist die Menge des Kaliums, welches in der Lösung war, durch die Berechnung der Proportion: in „K_2PtCl_6 ist K_2 enthalten, wie viel Kalium ist in 0·3 g Kaliumplatinchlorid enthalten?“ aufzufinden:

$$(2 \,.\, 39 + 196 + 6 \,.\, 35{\cdot}5) : 2 \,.\, 39 = 0{\cdot}3 : x$$

oder

$$487 : 78 = 0{\cdot}3 : x; \text{ also } x = \frac{78 \,.\, 0{\cdot}3}{487} = 0{\cdot}048 \text{ g.}$$

Versuch. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Natriumchlorid eine concentrirte Lösung von Platinchlorid, so fällt, auch bei Zusatz von Alkohol, kein Niederschlag, da das Natriumplatinchlorid, Na_2Cl_2, $PtCl_4$, in Wasser und Alkohol höchst leicht löslich ist. Dieser Umstand dient, im Gegensatz zur Schwerlöslichkeit des Kaliumplatinchlorids, dazu,

Kalium- und Natriumverbindungen, die in vieler Hinsicht einander sehr ähnlich sind, zu unterscheiden.

Versuch. Fügt man zu einer nicht allzu verdünnten Lösung von Ammoniumchlorid, H_4NCl, eine Lösung von Platinchlorid, $PtCl_4$, so erscheint ein gelber krystallinischer Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid, $(H_4N)_2Cl_2, PtCl_4 = \left.\begin{matrix}2(H_4N)\\Pt\end{matrix}\right\}Cl_6$, welcher ebenso wie Kaliumplatinchlorid in Wasser schwerlöslich, in Alkohol und Aether dagegen unlöslich ist. Diese Eigenschaften werden daher ebenfalls zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Ammoniumverbindungen benutzt; ob das gefällte Salz aber eine Kalium- oder eine Ammoniumverbindung ist, muss auf andere Weise, welche später erörtert werden wird, nachgewiesen werden.

Versuch. Wenn man eine Lösung von Kaliumsulfat zu einer Lösung von Magnesiumsulfat in dem Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol., also $K_2SO_4 : MgSO_4 = 2 . 39 + 32 + 64 : 24 + 32 + 64 = 174 : 120$ Gewthle. hinzufügt, und langsam abdampft, so erhält man Krystalle des monoklinen Systems, und zwar 402 Gewthle. von der Zusammensetzung $K_2SO_4, MgSO_4, 6H_2O$; die 6 Mol. Krystallwasser lassen sich durch Erhitzen vollständig austreiben, so dass 294 Gewthle. festes Salz zurückbleiben.

Versuch. Wenn man eine Lösung von Ammoniumsulfat mit einer Lösung von Magnesiumsulfat, und zwar wiederum in dem Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. vermischt, und das Gemisch allmählich abdampft, so erhält man Krystalle von derselben Form, welche das Kaliummagnesiumsulfat hat, und ebenfalls mit 6 Mol. Krystallwasser, so dass also $Am_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O = Am_2SO_4, MgSO_4, 6H_2O$ ist. Mischt man eine Lösung von Kaliummagnesiumsulfat mit einer Lösung von Ammoniummagnesiumsulfat zusammen, so bilden sich Krystalle von derselben Form, von denen jeder beide Doppelsalze enthält, woraus hervorgeht, dass diese beiden Doppelsalze sich in den Krystallen, ohne deren Form zu ändern, gegenseitig vertreten können; Körper, welche diese Eigenschaft zeigen, nennt man isomorphe Körper. Dasselbe gilt auch von dem Natriummagnesiumsulfat, $Na_2SO_4, MgSO_4, 6H_2O$. Ferner sind mit dem Kaliummagnesiumsulfat isomorph die Verbindungen von Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Kupfer, wenn deren Atome sich in den genannten Kalium-, Ammonium- und Natriumsalzen an die Stelle des Magnesiumatomes setzen, so dass man hierdurch z. B. $Am_2SO_3, ZnSO_3, 6H_2O$, oder $K_2SO_3, CuSO_3, 6H_2O$ in denselben Krystallen erhält, in denen das Kaliummagnesiumsulfat krystallisirt.

Versuch. Eine Mischung von Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat im Verhältniss ihrer Molekulargewichte wird bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, oder nachdem in der Wärme eine concentrirte Lösung

gemacht war, langsam abgekühlt; nach einiger Zeit bilden sich Krystalle des Doppelsalzes, durchschnittlich Octaëder des regulären Systems, häufig mit den Flächen des Würfels oder des Rhombendodekaëders versehen, welche als Abstumpfungen der Ecken und Kanten des Octaëders auftreten. Der chemische Process, welcher hierbei stattfindet, ist ein einfacher Verbindungsprocess der beiden Salze, zugleich aber werden 24 Mol. Krystallwasser aufgenommen:

$$K_2SO_4 + Al_2S_3O_{12} + 24\,H_2O = K_2SO_3, Al_2S_3O_{12}, 24\,H_2O = K_2Al_2S_4O_{16}, 24\,H_2O.$$

Dieses Doppelsalz führt im gemeinen Leben den Namen Alaun, häufig auch zur Unterscheidung von anderen ähnlich zusammengesetzten Doppelsalzen den Namen gemeiner oder Kalialaun. Die Krystalle kann man leicht sehr deutlich und vollkommen ausgebildet erhalten, wenn man auf eine concentrirte warme Alaunlösung einige Flocken Watte legt, an deren Fasern sich die Krystalle zum Theil anhängen, und da sie frei in der Flüssigkeit hängen, sich gleichmässig ausbilden. Sehr grosse und regelmässig ausgebildete Krystalle entstehen, wenn man an den Boden eines mit concentrirter lauwarmer Alaunlösung gefüllten Gefässes einen einzelnen Krystall legt und hierauf die Flüssigkeit möglichst langsam abkühlen lässt; dabei setzt sich der Alaun, welcher in kaltem Wasser in geringerer Menge löslich ist, als in warmem, vorzugsweise an den schon vorhandenen Krystallen so ab, dass die Oberflächen der neuen Schichten parallel den früheren Flächen laufen; durch Wiederholung dieses Verfahrens und häufiges Wenden der Krystalle erzielt man regelmässig ausgebildete Formen. Zwar krystallisirt der Alaun stets in Krystallen des regulären Systems, jedoch nicht unter allen Umständen in Octaëdern; vollkommene Würfel kann man erhalten, wenn man einer Alaunlösung eine kleine Menge Kaliumhydroxyd zufügt, einen beliebigen z. B. octaëdrischen Krystall hineinlegt und nun abwechselnd erwärmt und wieder abkühlt; ein geringer Zusatz von Salzsäure dagegen bewirkt die vollkommene Ausbildung der Octaëderflächen. — Der Wassergehalt des Alauns berechnet sich nach der Proportion $K_2Al_2S_4O_{16} + 24\,H_2O : 24\,H_2O = 78 + 55 + 128 + 256 + 432 : 432 = 949 : 432 = 100 : x$, woraus $x = 47{\cdot}63$ folgt; der Alaun enthält also 47·63 Proc. Wasser.

Versuch. Man vermische eine Lösung von Aluminiumsulfat mit einer Lösung von Ammoniumsulfat und verfahre wie vorher: als Resultat erhält man Krystalle von derselben Gestalt und von fast genau den physikalischen Eigenschaften des Kaliumaluminiumalauns; das erhaltene Doppelsalz ist Ammoniumaluminiumsulfat, oder Ammoniakthonerdealaun, und der chemische Process, welcher bei dieser Bildung stattgefunden hat, wird durch die Gleichung $Am_2SO_4 + Al_2S_3O_{12} + 24\,H_2O = Am_2Al_2, 4\,SO_4 + 24\,H_2O$ ausgedrückt. Da der Ammoniakalaun mit dem Kalialaun gleiche Krystallgestalt hat und da aus den Mischungen beider Salze

Krystalle entstehen, von denen jeder beide Salze enthält; da sie ferner beide gleiche chemische Constitution haben, so sind die beiden Alaune selbst isomorph; diese Isomorphie erklärt man daraus, dass Kalium und Ammonium selbst isomorph sein müssen.

Alle Doppelsalze der Sulfate von Alkalimetallen und den sechswerthigen Doppelatomen von Aluminium, Eisen, Chrom und Mangan bezeichnet man in weiterem Sinne durch den Gattungsbegriff „Alaun". Am schwierigsten darzustellen sind die Natrium- und die Manganalaune, indem die ersteren nicht zum Krystallisiren geneigt sind, und die letzteren sich ungemein leicht zersetzen.

Versuch. Man versetze die Lösung von blauem Dreifach-Chromsulfat mit Kaliumsulfat und lasse bei gelinder Wärme das Wasser verdampfen oder kühle langsam ab: es bilden sich, indem die Verbindung der beiden Salze nach der Gleichung $K_2SO_4 + Cr_2S_3O_{12} + 24H_2O = K_2Cr_2S_4O_{16} + 24H_2O$ erfolgt, octaëdrische Krystalle von Kaliumchromalaun, von fast schwarzer Farbe, welche das Licht rubinroth durchfallen lassen. Die Krystalle halten sich gut an der Luft und lassen sich leicht auf die früher angegebene Weise vergrössern; sie lösen sich in kaltem und noch leichter in lauwarmem Wasser zu einer blauen Flüssigkeit, welche beim Erwärmen über 50° sich in die beiden einfachen Salze zersetzt; überlässt man jedoch diese grün gewordene Flüssigkeit längere Zeit sich selbst, so gehen die beiden einfachen Salze wiederum eine Verbindung ein und bilden wiederum octaëdrische Krystalle von Kaliumchromalaun. — Die gewöhnliche und weniger umständliche Darstellung des Kaliumchromalauns ist durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumbichromat; diese Zersetzung wird später behandelt werden.

Versuch. Wenn man die blaue Lösung von Chromsulfat mit Ammoniumsulfat vermischt, so erhält man beim Verdunsten oder Abkühlen der in mittlerer Wärme concentrirten Lösung Krystalle von Ammoniumchromsulfat, $Am_2Cr_2S_4O_{16}, 24H_2O$, welche sich in jeder Beziehung dem Kaliumchromalaun ähnlich verhalten.

Versuch. Wenn eine Lösung von Ferrisulfat mit einer Lösung von Kaliumsulfat in dem Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. vermischt und die Mischung einer Temperatur von 0° oder weniger ausgesetzt wird, so erhält man farblose oder schwach violett gefärbte octaëdrische Krystalle von Kaliumferrisulfat von der Zusammensetzung $K_2Fe_2S_4O_{16}, 24H_2O$, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedenfalls aber bei einer Temperatur von + 30° in dem eigenen Krystallwasser zerfliessen.

Versuch. Eine Mischung von 1 Mol. Ammoniumsulfat und 1 Mol. Ferrisulfat bildet bei allmählicher Verdampfung, oder wenn sie bei mittlerer Temperatur concentrirt war, bei Abkühlung farblose octaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $Am_2Fe_2S_4O_{16}, 24H_2O$, welche

auch bei mittlerer Temperatur luftbeständig sind — Ammoniak-Eisenalaun.

Von den Doppelsalzen sind Gemische von isomorphen Salzen zu unterscheiden, welche zwar zusammen krystallisiren, aber nicht nach bestimmten Gewichtsverhältnissen mit einander in Verbindung treten. Lässt man z. B. beliebige Gemische von Lösungen von Zinksulfat und Ferrosulfat krystallisiren, so erhält man Krystalle, welche beide Salze enthalten, und zwar in quantitativen Verhältnissen, welche von dem quantitativen Verhältniss der Mischungen abhängig sind.

15. Verbindung der chemischen Körper mit Krystallwasser.

Versuch. Wenn man in lauwarmem Wasser Natriumsulfat bis zur Sättigung auflöst und hierauf die Lösung bei gewöhnlicher oder noch niedrigerer Temperatur sich selbst überlässt, so erhält man grosse durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung Na_2SO_4, $10H_2O$, welche in trockner Luft undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen, indem sie alles Wasser verlieren. Der hierbei stattfindende Gewichtsverlust ist durch die Proportion Na_2SO_4, $10H_2O : 10H_2O = 100 : x$ zu ermitteln; also $x = \frac{18000}{322} = 55{\cdot}9$; es enthält also das gewöhnliche krystallisirte Natriumsulfat 55·9 Proc., also mehr als die Hälfte seines Gewichtes, Krystallwasser. Das wasserfreie Salz erhält man in Krystallen, und zwar von anderer Form, als die wasserhaltigen Krystalle zeigen, wenn man die wässerige Lösung langsam bei einer Temperatur über 40° abdampft.

Versuch. Man löse Magnesiumsulfat (Bittersalz) in lauwarmem Wasser und lasse das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen: es bilden sich wasserhelle Krystalle von der Zusammensetzung $MgSO_4$, $7H_2O$. Lässt man die gesättigte Lösung dagegen bei höherer Temperatur verdampfen, so bilden sich Krystalle von anderer Form, welche nur 6 Mol. Krystallwasser enthalten. Wenn man das krystallisirte Bittersalz weiter erhitzt, so verliert es mehr und mehr Krystallwasser, bis es bei einer Temperatur von ungefähr 240° auch das letzte Molekül verliert.

Versuch. Wenn man eine bei niederer Temperatur gesättigte wässerige Lösung von Manganosulfat einer Temperatur zwischen — 4° und + 6° aussetzt, so erhält man sehr blassrothe Krystalle, welche 7 Mol. Krystallwasser enthalten. Dampft man die Lösung des Manganosulfats dagegen zwischen + 7 und 20° ab, so erhält man Krystalle von anderer Form, welche nur 5 Mol. Krystallwasser enthalten. Wird die Lösung bei einer Wärme zwischen 20 und 30° verdunstet, so erhält man wiederum andere Krystalle

von der Zusammensetzung $MnSO_4$, $4H_2O$. Bei Gegenwart von noch weniger Wasser und Einwirkung höherer Temperatur verliert das Salz mehr und mehr Krystallwasser, bis es in der Rothglühhitze alles Wasser verliert und zu einer weissen zerreiblichen Masse wird.

Versuch. Kühlt man eine in der Wärme gesättigte wässerige Lösung von Ferrosulfat allmählich ab, oder lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, so erhält man blass grünblaue durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $FeSO_4$, $7H_2O$ von der Form des siebenfach gewässerten Manganosulfats, der gewöhnlichen Form des Eisenvitriols.

Versuch. Aus einer wässerigen warmen gesättigten Lösung von Kupfersulfat erhält man beim Abkühlen blaue durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $CuSO_4$, $5H_2O$, und von der Form des fünffach gewässerten Manganosulfats, der gewöhnlichen Form des Kupfervitriols.

Versuch. Löst man ein Gemenge von Kupfersulfat und weniger als 9 Proc. Ferrosulfat in warmem Wasser auf, und lässt durch Abkühlen oder allmähliches Verdunsten krystallisiren, so erhält man Krystalle von der Form des Kupfersulfats, welche beide Salze mit 5 Mol. Krystallwasser enthalten. Beträgt dagegen der Gehalt des Gemenges an Ferrosulfat mehr als 9 Proc., so erhält man aus der Lösung Krystalle von der Form des Ferrosulfats, welche beide Salze enthalten und mit 7 Mol. Krystallwasser versehen sind. Kupfersulfat und Ferrosulfat sind also, weil sie sich ohne Aenderung der Krystallgestalt gegenseitig vertreten können, isomorph.

Versuch. Eine heisse Lösung von Baryumhydroxyd scheidet beim Abkühlen Krystalle von der Zusammensetzung BaH_2O_2, $8H_2O$ aus. Beim Glühen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und verwandeln sich in wasserfreies Baryumhydroxyd.

Versuch. Wird wasserfreier, sogenannter gebrannter Alaun, $K_2Al_2S_4O_{16}$, in warmem Wasser aufgelöst und wird hierauf die nicht gar zu concentrirte Lösung abgekühlt, so erhält man octaëdrische Krystalle mit 24 Mol. Krystallwasser, also von der Zusammensetzung $K_2Al_2S_4O_{16}$, $24H_2O$.

Versuch. Wird Kupferchlorid in warmem Wasser aufgelöst und wird sodann die gesättigte Lösung abgekühlt, so erhält man eine bläulich-grüne Krystallmasse von der Zusammensetzung $CuCl_2$, $2H_2O$.

Im Allgemeinen ist über die Verbindungen der chemischen Körper mit Krystallwasser zu bemerken: 1) dass viele Körper unter allen Umständen kein Krystallwasser aufnehmen, z. B. alle Metalle, die meisten Nichtmetalle — Chlor und Brom können unter Umständen 10 Mol. aufnehmen —, die meisten Sulfide und ausserdem aus allen Abtheilungen der übrigen Stoffe eine mehr oder weniger grosse Zahl; 2) dass die

Zahl der Moleküle nicht eine unbestimmte ist, sondern ebenfalls an das Gesetz der Vielfachen gebunden, jedoch sind die Zahlen häufig grösser als diejenigen, unter welchen sich andere Stoffe mit einander verbinden; z. B. 24; 3) dass ein und derselbe Körper sich in mehreren Verhältnissen mit Krystallwasser verbinden kann; 4) dass die Zahl der aufgenommenen Wassermoleküle meist um so grösser ist, je höher die Temperatur ist, bei welcher die Aufnahme von Wasser stattfindet.

II.

Die Zersetzungen.

Die zusammengesetzten Körper sind nicht unter allen Umständen existenzfähig oder beständig; viele sind beschränkt durch die Temperaturgrade, welche auf sie einwirken, oder durch Licht, oder durch Elektricität; doch giebt es eine ungemein grosse Zahl von Verbindungen, die nicht durch blosse Aenderung der Umstände zerlegt werden, sondern erst durch die Einwirkung anderer Körper, welche durch ihre Verwandtschaft zu einem Bestandtheile einer Verbindung eine Umsetzung der Atome veranlassen. Von diesen letzteren Reactionen wird zunächst nicht die Rede sein, da solche Processe nicht einfache, sondern combinirte sind, indem gleichzeitig Zersetzungen und Verbindungen stattfinden. Im Allgemeinen kann man im Voraus vermuthen, dass die Bestandtheile zusammengesetzter Körper, welche schon durch Aenderung der Umstände, also ohne dass andere Körper einwirken, zerlegt werden, nicht durch starke Anziehung mit einander verbunden sind.

A. Zersetzung der binären Verbindungen durch Wärme.

1. Zersetzung der Metalloxyde durch Wärme.

Versuch. In einer Probirröhre erhitze man Quecksilberoxyd, HgO (S. 2), zur anfangenden Glühhitze; an dem kälteren Theile der Röhre setzen sich alsbald Quecksilbertröpfchen an, welche einen metallischen Spiegel bilden; hält man in die Röhre bis nahe an das Quecksilberoxyd einen glimmenden Holzspahn, so entzündet sich derselbe mit Flammenerscheinung, oder glimmt wenigstens lebhafter — ein Zeichen, dass Sauer-

stoff frei geworden ist. Setzt man die Erhitzung lange genug fort, so kann man soviel Sauerstoff erhalten, dass man denselben in einer mit Wasser gesperrten Vorlage auffangen kann. Das Quecksilberoxyd nimmt bei dieser Behandlung zuerst eine dunkele Farbe an, ohne dabei eine chemische Aenderung zu erleiden; letzteres geht daraus hervor, dass das Quecksilberoxyd die dunkele Färbung verliert und die rothe wiederum annimmt, wenn man das Erhitzen unterbricht. Bei hinreichend langem Erhitzen zersetzt sich das gesammte Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff, $HgO = Hg + O$, oder nach der Molekulargleichung: $HgO + HgO = HgHg + OO$. Die durch diesen Versuch gewonnene Menge von Sauerstoff ist gering; da man aus 216 Gewthln. Quecksilberoxyd nur 16 Gewthle. Sauerstoff gewinnt, und da überdies das Quecksilberoxyd ziemlich kostspielig ist, so wird man diese Zersetzung nicht in Anwendung bringen, sobald es sich um Darstellung grösserer Mengen von Sauerstoff handelt. Zu bemerken ist ausserdem, dass von den beiden Modificationen des Quecksilberoxyds, der rothen und der gelben (erstere wird gewonnen durch Erhitzen von Quecksilbernitrat, letztere durch Behandlung einer wässerigen Lösung eines Mercurisalzes mit wässerigem Kaliumhydroxyd), die rothe zur Zersetzung einer höheren Temperatur und längerer Zeit bedarf, als die gelbe.

Ebenso wie Quecksilberoxyd zersetzen sich auch die Oxyde von Silber, Gold, Platin und einigen anderen unter dem Namen edele Metalle zusammengefassten Metalle beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff, so dass z. B. Silberoxyd, Ag_2O, sich zerlegt in $2Ag + O$, oder Goldoxyd, Au_2O_3, in $2Au + 3O$, oder Platinoxyd, PtO_2, in $Pt + 2O$. Dass diese Metalle wenig Verwandtschaft zu Sauerstoff besitzen, geht schon, wie auf S. 72 erwähnt worden ist, daraus hervor, dass sie nur schwierig sich mit Sauerstoff verbinden; haben sie nun dennoch durch Vermittelung anderer Stoffe Sauerstoff aufgenommen, so geben sie denselben unter veränderten Umständen wieder ab. Ausser der Wärme wirkt auch Licht und Elektricität zersetzend auf die Oxyde der edelen Metalle ein; daher verliert Quecksilberoxyd, wenn es dem Lichte ausgesetzt ist, nach längerer Zeit seine rothe Farbe.

Dagegen ist als Gesetz auszusprechen, dass die Anhydrite der übrigen Sauerstoffbasen, d. h. die Oxyde der unedelen Metalle, durch Einwirkung von Wärme ihren Sauerstoff nicht abgeben.

2. Zersetzung der Metallsuperoxyde durch Wärme.

Versuch. Wenn man braunes Bleisuperoxyd, PbO_2, in einer Probirröhre erhitzt, so färbt es sich allmählich gelb, indem es sich in Bleioxyd

verwandelt. Hält man in die Röhre bis nahe an das Bleisuperoxyd einen glimmenden Spahn, so wird das Glimmen lebhafter, oder es entzündet sich mit Flamme, ein Beweis, dass Sauerstoff frei geworden ist. Diese Zersetzungsweise ist nicht wohl zur Darstellung grösserer Mengen Sauerstoff anzuwenden, da schon die Darstellung des Bleisuperoxyds umständlich ist, und die Menge des Sauerstoffs, welcher aus dem Bleisuperoxyd gewonnen wird, nur gering ist. Die Zersetzungsgleichung für diesen Fall ist $PbO_2 = PbO + O$, so dass also nur die Hälfte des in dem Bleisuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs gewonnen wird. Durch Berechnung der Proportion $PbO_2 : O = 100 : x$ ergiebt sich, dass man aus Bleisuperoxyd nur 6·7 Proc. Sauerstoff erhält.

Versuch. Erhitzt man Bleisuperoxydul, Pb_3O_4 (Mennige), bis zum Rothglühen in einem Probirröhrchen, so geht die rothe Farbe in eine gelbe über, indem das Bleisuperoxydul sich in Bleioxyd verwandelt. Durch einen in das Röhrchen gehaltenen glimmenden Spahn kann man nachweisen, dass Sauerstoff frei geworden ist. Die für diesen Process geltende Formel ist $Pb_3O_4 = 3PbO + O$. Die Menge des Sauerstoffs, welche man aus Mennige erhalten kann, ist noch geringer, als diejenige, welche das braune Bleisuperoxyd liefert; denn die Proportion $Pb_3O_4 : O = 100 : x$ ergiebt nur 2·58 Proc. Sauerstoff; thatsächlich ist die Sauerstoffmenge noch geringer, weil die käufliche Mennige bei weitem nicht vollständig aus Bleisuperoxydul besteht, sondern einen mehr oder minder grossen Gehalt an Bleioxyd hat.

Versuch. Wenn man Mangansuperoxyd (Braunstein), MnO_2, in einer schmiedeeisernen Flasche, an deren Hals ein Flintenlauf und von da aus ein Gasleitungsrohr angebracht ist, durch einen gutziehenden Ofen zum Glühen erhitzt, so zersetzt sich das Mangansuperoxyd in Manganoxyd, Mn_2O_3, oder bei stärkerer Hitze in Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4. Im letzteren Falle finden also hinter einander zwei Processe statt, nämlich zuerst bei gelinder Glühhitze die Zersetzung des Superoxyds in Manganoxyd und Sauerstoff, nach der Gleichung $2MnO_2 = Mn_2O_3 + O$, und sodann bei stärkerer Glühhitze die Zersetzung des Manganoxyds in Manganoxyduloxyd und Sauerstoff, nach der Gleichung $3Mn_2O_3 = 2Mn_3O_4 + O$. Fasst man beide Processe in einen einzigen zusammen, so würde die Gleichung $3MnO_2 = Mn_3O_4 + 2O$ in Worten ausdrücken: das Mangansuperoxyd zersetzt sich in lebhafter Glühhitze in Manganoxyduloxyd und Sauerstoff. Die Berechnung der Sauerstoffmenge, welche man aus einer gewissen Menge Mangansuperoxyd erhält, erfolgt aus der Proportion $3MnO_2 : 2O = 100 : x$, und ergiebt als Resultat 12·26 Proc. Sauerstoff, ein Resultat, welches zwar günstiger ist als dasjenige, welches die Erhitzung von Bleisuperoxydul oder Bleisuperoxyd liefert, aber doch noch viel ungünstiger, als andere Methoden, welche später erörtert werden sollen. Da der Braunstein, als Erz, häufig mit anderen Stoffen verun-

reinigt ist, so kann in Folge dessen der Sauerstoff leicht fremde Stoffe enthalten; in dem Falle, dass die Verunreinigung des Braunsteins in dem Gehalte an Carbonaten besteht, welche beim Erhitzen Kohlensäureanhydrit ausscheiden, kann man das aus dem Gasleitungsrohre austretende Gas, bevor man es in der Vorlage oder im Gasometer auffängt, zweckmässig durch eine zweihalsige Flasche leiten, welche Kaliumhydroxyd enthält; letzteres nimmt Kohlensäureanhydrit auf, während sie den Sauerstoff durch sich hindurchlässt.

Durch die vorhergehenden Versuche ist man berechtigt als Regel aufzustellen, dass die Superoxyde beim Erhitzen sich in Sauerstoff und Oxyd zerlegen. Scheinbar steht das Verhalten des Manganoxyds, Mn_2O_3, mit dieser und der in Betreff der Metalloxyde auf S. 100 ausgesprochenen Regel nicht im Einklange, insofern dieses sich nicht in der Hitze zerlegen dürfte; jedoch ist hierbei zu beachten, dass die Verbindung Mn_2O_3 als basisches Oxyd ungemein schwach ist, und dass es daher gerechtfertigt ist, sie den Superoxyden zuzuzählen, und sie gewissermaassen als ein Mangansuperoxydul zu betrachten.

3. Zersetzung der Anhydrite der Sauerstoffsäuren und der Oxyde der Nichtmetalle durch Wärme.

Die Zersetzung der Anhydrite der Sauerstoffsäuren und der Oxyde der Nichtmetalle ist in vielen Fällen schwierig auszuführen, vornehmlich weil die Darstellung der zu zersetzenden Körper selbst oft mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist. Es wird daher auf dieser Stufe vorläufig genügen, die von den Chemikern gefundenen Resultate kennen zu lernen. Unbeachtet dürfen sie aber durchaus nicht bleiben, weil sie das Verhalten der Körper, besonders der Salze, bei mannigfachen Reactionen erklären.

Das Salpetersäureanhydrit, N_2O_5, ist erst im Jahre 1849, nachdem man sich lange vorher vergeblich bemüht hatte, es darzustellen, aus Silbernitrat durch Einwirkung von Chlor ausgeschieden worden. Der Umstand, dass die Darstellung dieses Körpers so spät gelungen ist, deutet schon auf die leichte Zersetzbarkeit desselben hin. Die Krystalle des Salpetersäureanhydrits beginnen schon bei 30°, wo sie schmelzen, sich zu zersetzen; wird die Temperatur erhöht, so geht die Zersetzung häufig unter Explosion vor sich; die Zersetzungsproducte sind Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff: $N_2O_5 = 2NO_2 + O$.

Das Stickstoffsuperoxyd, NO_2 (häufig Untersalpetersäure genannt, obgleich es weder die Eigenschaften einer Säure, noch diejenigen des Anhydrits einer Säure besitzt), bildet bei — 20° farblose Krystalle, welche bei — 12° schmelzen; diese Flüssigkeit ist bis 0° farblos, färbt sich aber

von da an braun und siedet bei + 28°, indem sie sich in einen braunrothen Dampf verwandelt; wird dieser Dampf durch ein rothglühendes Porzellanrohr geleitet, so zersetzt er sich in Stickoxydgas und Sauerstoffgas: $NO_2 = NO + O$.

Das Salpetrigsäureanhydrit, N_2O_3, bildet bei Temperatur unter 0° eine tief indigblaue Flüssigkeit, welche bei etwas erhöhter Temperatur sich in Stickstoffsuperoxyd und Stickstoffoxyd zersetzt: $N_2O_3 = NO_2 + NO$.

Wird Stickstoffoxyd, NO, durch eine rothglühende Porzellanröhre geleitet (Sauerstoffgas darf nicht vorhanden sein, da es sich nach S. 86 mit demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Stickstoffsuperoxyd verbindet), so wird es nicht zersetzt.

Wird Stickstoffoxydul, N_2O, durch eine lebhaft glühende Porzellanröhre geleitet, so zersetzt es sich in Stickstoff und Sauerstoff: $N_2O = 2N + O$, und zwar entstehen, wie die Formel ausdrückt, aus 2 Volumen Stickstoff und 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumen Stickstoffoxydul.

Chlorsäureanhydrit ist noch nicht dargestellt, wahrscheinlich weil es sich bei allen Temperaturen, bei welchen man die Darstellung versucht hat, wenn es überhaupt existiren sollte, sich zersetzt; seine Formel würde, nach der Zusammensetzung der Chlorsäure und der Chlorate zu schliessen, entsprechend der Formel des Salpetersäureanhydrits, Cl_2O_5, sein. Ebenso ist das Ueberchlorsäureanhydrit (hypothetisch Cl_2O_7) noch nicht dargestellt.

Unterchlorigsäureanhydrit, Cl_2O, zersetzt sich beim Erhitzen in Chlor und Sauerstoff.

Das Uebermangansäureanhydrit, Mn_2O_7, ist eine grünlich-schwarze Flüssigkeit, welche, wenn sie über 0° erwärmt wird, sich langsam, und bei einer Temperatur von 65° plötzlich zersetzt.

Das Mangansäureanhydrit ist nicht für sich bekannt; nach der Zusammensetzung der Manganate zu schliessen würde es, wenn es bekannt wäre, die Zusammensetzung MnO_3 haben.

Arsensäureanhydrit, As_2O_5, zersetzt sich in starker Glühhitze in Arsenigsäureanhydrit und Sauerstoff: $As_2O_5 = As_2O_3 + 2O$. Das Arsenigsäureanhydrit, As_2O_3, zersetzt sich nicht beim Erhitzen.

Werden die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrit, SO_3, welche man durch Destillation von rauchender Schwefelsäure erhalten kann, durch ein heftig glühendes Porzellanrohr geleitet, so zerfällt es in 2 Maass Schwefligsäureanhydrit und 1 Maass Sauerstoff: $SO_3 = SO_2 + O$.

Schwefligsäureanhydrit, SO_2, zerlegt sich nicht beim Erhitzen.

Chromsäureanhydrit, CrO_3, zersetzt sich in der Glühhitze in Chromoxyd und Sauerstoff: $2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$.

Kohlensäureanhydrit, CO_2, ebenso wie Kohlenoxydgas, CO, ferner Phosphorsäureanhydrit, P_2O_5, Phosphorigsäureanhydrit, P_2O_3,

Borsäureanhydrit, B_2O_3, Kieselsäureanhydrit, SiO_2, Zinnsäureanhydrit, SnO_2, zersetzen sich nicht beim Erhitzen.

Auch Wasser, H_2O, zersetzt sich nicht beim Erhitzen; dass das Wasser, sowie viele andere Körper, als NO_2, CO_2, P_2O_5 u. s. w., sich bei gewissen höheren Wärmegraden nicht zersetzen, wird dadurch erklärt, dass sie gerade unter diesen Umständen entstehen.

4. Zersetzung der Sulfide durch Wärme.

Versuch. Wird Zweifach-Schwefeleisen, FeS_2, welches in der Natur als Schwefelkies oder Pyrit in grossen Mengen vorkommt, schwach geglüht, so zerlegt es sich in eine Verbindung, welche auf 7 Atome Eisen 8 Atome Schwefel enthält; wird die Glühhitze hingegen gesteigert, so entsteht Einfach-Schwefeleisen. Der Gesammtprocess lässt sich daher für heftige Glühhitze durch die Gleichung $FeS_2 = FeS + S$ ausdrücken. Diese Formel hat Aehnlichkeit mit der für die Zersetzung des Bleisuperoxyds (S. 101) aufgestellten Gleichung $PbO_2 = PbO + O$. Man kann daher leicht veranlasst werden zu vermuthen, dass die Schwefelmetalle sich in der Hitze ähnlich verhalten wie die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, dass also möglicherweise die Sulfide der edelen Metalle sich in der Hitze in Schwefel und Metall zersetzen, wie sich die Oxyde der edelen Metalle in Sauerstoff und Metall zersetzen. Dies ist aber nicht der Fall; vielmehr sind die Sulfide im Ganzen sehr feuerbeständig. Silbersulfid, Ag_2S, und Quecksilbersulfid, HgS, verlieren bei der stärksten Glühhitze keinen Schwefel. Wenn dagegen Goldsulfid, Au_2S_3, gelinde erhitzt wird, so verdampft der Schwefel, und metallisches Gold bleibt zurück: $Au_2S_3 = 2\,Au + 3\,S$.

5. Zersetzung der Chloride durch Wärme.

Versuch. Wenn Goldchlorid, $AuCl_3$, bis ungefähr 230° erhitzt wird, so verliert es 2 Atome Chlor und verwandelt sich in gelbweisses Einfach-Chlorgold oder Goldchlorür, $AuCl$; wird dieses noch weiter erhitzt, so geht auch das letzte Atom Chlor fort, und es bleibt nur metallisches Gold als schwammige Masse zurück. Diese beiden Vorgänge werden durch die Gleichungen $AuCl_3 = AuCl + 2\,Cl$ und $AuCl = Au + Cl$, oder, wenn man nur auf das Endresultat Rücksicht nimmt, durch die Gleichung $AuCl_3 = Au + 3\,Cl$ dargestellt.

Versuch. Platinchlorid, $PtCl_4$, zersetzt sich beim Erhitzen bis ungefähr 230° in $PtCl_2 + 2\,Cl$; wird das so gebildete Platinchlorür noch weiter erhitzt, so zersetzt es sich in metallisches Platin und Chlor, nach

der Gleichung $PtCl_2 = Pt + 2\,Cl$. — Wird anstatt des Platinchlorids das Doppelsalz Ammoniumplatinchlorid, $(H_4N)_2\,Cl_2$, $PtCl_4$, bis zum Glühen erhitzt, so trennt sich, weil der eine Bestandtheil des Doppelsalzes, Ammoniumchlorid, in der Hitze flüchtig ist, dieses von dem Platinchlorid und zugleich zersetzt sich das letztere in Platin und Chlor, so dass das Platin metallisch zurückbleibt, während die ausgeschiedenen Gase im Entstehungsmomente noch weiter chemisch auf einander einwirken. Das hierdurch ausgeschiedene fein vertheilte Platin schweisst in der Hitze zu einer schwammigen Masse zusammen, welche den Namen Platinschwamm führt.

Versuch. Silberchlorid, $AgCl$, in einer Glasröhre bis auf 260° erhitzt, schmilzt und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unzersetzt.

Versuch. Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich hierauf unzersetzt.

Versuch. Quecksilberchlorür, $Hg_2\,Cl_2$, verdampft unter der Glühhitze ohne zu schmelzen, unzersetzt, und kann daher wie das Quecksilberchlorid sublimirt werden.

Im Allgemeinen ist über das Verhalten der Chloride in der Hitze zu bemerken, dass nur die Chloride der edelsten Metalle, Gold und Platin, sowie die dem Platin ähnlichen, Palladium, Iridium u. a., sich bei höherer Temperatur in Metall und Chlor zersetzen, während alle übrigen Chloride kein Metall ausscheiden.

B. Zersetzung der Verbindungen höheren Grades durch Wärme.

6. Zersetzung der Sauerstoffbasen durch Wärme.

Der Umstand, dass nach S. 88 mehrere Metalloxyde sich durch Verbindung mit Wasser in Hydroxyde verwandeln, sowie der Umstand, dass man jedes Metallhydroxyd sich in wirklich existirende Anhydrite der Basen und Wasser zerlegt denken kann, giebt Veranlassung, die Frage aufzustellen, ob unter gewissen Umständen, z. B. beim Erhitzen, die Metallhydroxyde sich wirklich in Metalloxyde und Wasser zersetzen.

Versuch. Wenn Kupferhydroxyd, CuH_2O_2, ein blaugrünes Pulver, bei einer Temperatur, welche die Siedehitze des Wassers wenig übersteigt, erhitzt wird, so zersetzt es sich in schwarzes Kupferoxyd und Wasser: $CuH_2O_2 = CuO + H_2O$. Stellt man den Versuch in einer Probirröhre

an, so schlagen sich die entweichenden Wasserdämpfe an dem kälteren Theile der Röhre als flüssiges Wasser an; damit dieses nicht auf den heissen Theil der Röhre zurückfliesse, muss man der Röhre eine solche Lage geben, dass die Oeffnung etwas tiefer liegt, als der geschlossene Theil.

Versuch. Wenn weisses Bleihydroxyd, PbH_2O_2, bis ungefähr 145° erhitzt wird, so zerlegt es sich in gelbes Bleioxyd und Wasser, nach der Gleichung $PbH_2O_2 = PbO + H_2O$.

Versuch. Wird weisses Zinkhydroxyd, ZnH_2O_2, geglüht, so entweicht Wasser, und Zinkoxyd bleibt zurück: $ZnH_2O_2 = ZnO + H_2O$.

Versuch. Calciumhydroxyd (gelöschter Kalk), CaH_2O_2, verliert in schwacher Glühhitze ohne zu schmelzen Wasser, und verwandelt sich in Calciumoxyd (Kalkerde): $CaH_2O_2 = CaO + H_2O$.

Versuch. Wird Magnesiumhydroxyd, MgH_2O_2, bis zur anfangenden Glühhitze erhitzt, so zersetzt es sich in Wasser und Magnesiumoxyd (Talkerde): $MgH_2O_2 = MgO + H_2O$.

Versuch. Wird Eisenhydroxydul, FeH_2O_2, eine weisse flockige Masse, welche man erhält, wenn eine Lösung eines Ferrosalzes bei abgehaltener Luft durch eine ausgekochte Lösung von Kaliumhydroxyd gefällt wird, erhitzt, so nimmt es aus dem entweichenden Wasser Sauerstoff auf und verwandelt sich in Eisenoxyduloxyd. Eisenoxydul ist überhaupt im freien Zustande noch nicht dargestellt.

Versuch. Das Eisenhydroxyd, sowohl das künstliche als auch das natürliche, existirt in verschiedener Zusammensetzung, alle verschiedenen Arten lassen sich aber auf Eisenoxyd mit mehr oder weniger Wasser zurückführen; besonders häufig und wichtig sind das künstlich dargestellte normale Eisenhydroxyd von der Zusammensetzung $Fe_2H_6O_6$ oder $Fe_2O_3, 3H_2O$, und die Brauneisensteine von der Zusammensetzung $Fe_2H_4O_5$ oder $Fe_2O_3, 2H_2O$, ferner $(Fe_2)_2H_6O_9$ oder $2Fe_2O_3, 3H_2O_4$ und $Fe_2H_2O_4$ oder Fe_2O_3, H_2O; alle diese verschiedenen Arten zersetzen sich bei schwacher Glühhitze in Eisenoxyd und Wasser; in stärkerer Glühhitze wird das entstandene Eisenoxyd dichter, und löst sich nun in Säuren schwieriger auf.

Versuch. Wird das grünblaue Chromhydroxyd, $Cr_2H_6O_6$, bis zur dunkelen Rothglühhitze erhitzt, so zersetzt es sich in dunkelgrünes Chromoxyd und Wasser: $Cr_2H_6O_6 = Cr_2O_3 + 3H_2O$; bei stärkerer Glühhitze wird das Chromoxyd, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, indem es sich unter Erglimmen verdichtet, heller grün.

Versuch. Aluminiumhydroxyd, $Al_2H_6O_6$, zersetzt sich in der Glühhitze in Aluminiumoxyd und Wasser.

Im Allgemeinen ist über das Verhalten der Metallhydroxyde in der Hitze auszusprechen, dass sich alle Hydroxyde mit Ausnahme der

Hydroxyde der Alkalimetalle und des Baryums in mehr oder minder hohen Hitzegraden in Metalloxyd und Wasser zersetzen.

7. Zersetzung der Sauerstoffsäuren durch Wärme.

Da mehrere Anhydrite der Sauerstoffsäuren sich in der Kälte und bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zu Säuren verbinden (S. 89), so liegt die Vermuthung nahe, dass höhere Temperaturgrade möglicherweise eine Zersetzung der Säuren in ihre Anhydrite und Wasser veranlassen; zu gleicher Zeit wird aber schon im Voraus darauf zu achten sein, dass diejenigen Säuren, deren Anhydrite in höherer Temperatur sich zersetzen, eine zweifache Zersetzung erleiden, nämlich erstens die Zersetzung in Anhydrit und Wasser, und sodann die weitere Zersetzung des Anhydrits, sobald es unter den obwaltenden Umständen nicht bestehen kann.

Wenn sehr concentrirte Salpetersäure, HNO_3, destillirt wird, so zersetzt sich ein Theil derselben in Wasser und Anhydrit, welches im Entstehungsmomente sich (nach S. 102) in Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff zersetzt. Indem das hierdurch freiwerdende Wasser sich mit der übrigen Salpetersäure vermischt, wird diese wasserhaltiger. Wird der Dampf der concentrirten Salpetersäure durch eine rothglühende Porzellanröhre geleitet, so zerfällt der grössere Theil in Wasserdampf, Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff; ist die Röhre weissglühend, so zersetzt sich im Entstehungsmomente das Stickstoffsuperoxyd in Stickstoffoxyd und Sauerstoffgas; letztere beiden Stoffe gehen, sobald sie sich abkühlen, wieder eine Verbindung zu Stickstoffsuperoxyd ein.

Werden die Dämpfe von concentrirter Schwefelsäure, H_2SO_4, durch eine weissglühende Porzellanröhre geleitet, so zersetzen sie sich zunächst in Wasser und Schwefelsäureanhydrit, welches sich im Ausscheidungsmomente sogleich in Schwefligsäureanhydrit und Sauerstoff zerlegt (S. 103). Diese Zersetzung wird in ihrem Endresultate durch die Gleichung $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O$ ausgedrückt, und kann zur Darstellung von Sauerstoff Anwendung finden.

Wird gewöhnliche Phosphorsäure, H_3PO_4, eine syrupdicke Flüssigkeit, bis auf 215° erhitzt, so verlieren zwei Moleküle Phosphorsäure ein Molekül Wasser und verwandeln sich in 1 Molekül Pyrophosphorsäure, nach der Gleichung $2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$; wird diese glasige Masse bis zum Rothglühen erhitzt, so zersetzt sie sich durch weitere Abgabe von Wasser in Metaphosphorsäure, ebenfalls eine amorphe glasähnliche Masse: $H_4P_2O_7 = H_2O + H_2P_2O_6 = H_2O + 2HPO_3$; die Metaphosphorsäure giebt beim weiteren Glühen kein Wasser ab, sondern verflüchtigt sich unzersetzt. Aendert man die Formeln für die drei Modificationen der

Phosphorsäure durch Multiplication der einzelnen Atome so ab, dass in jeder 2 Atome Phosphor enthalten sind, und rechnet man zu jedem Doppelatom Wasserstoff ein Atom Sauerstoff, so wird die Zusammensetzung der genannten drei Modificationen durch folgende Formeln dargestellt:

Gewöhnliche Phosphorsäure . $2 H_3 P O_4 = 3 H_2 O, P_2 O_5$,
Pyrophosphorsäure . . . . $H_4 P_2 O_7 = 2 H_2 O, P_2 O_5$,
Metaphosphorsäure . . . . $2 H P O_3 = H_2 O, P_2 O_5$.

Sobald ein oder mehrere Wassermoleküle durch basische Metalloxyde ersetzt werden, so entstehen dadurch die Phosphate, und man bezeichnet daher die vorhergenannten Modificationen der Phosphorsäure auch als dreibasische, zweibasische und einbasische Phosphorsäure.

Wenn man Borsäure, $H_3 B O_3$, bis 100° erhitzt, so tritt 1 Molekül Wasser aus, so dass der zurückbleibende Körper die Zusammensetzung $H B O_2$ hat; wird das Erhitzen weiter fortgesetzt, so tritt aus je 2 Mol. der letzteren Verbindung noch 1 Mol. Wasser aus, so dass hierdurch Borsäureanhydrit, $B_2 O_3$, entsteht, welches durch Hitze nicht weiter zersetzbar ist. Beide aufeinander folgenden Zersetzungen lassen sich durch die Gleichung $2 H_3 B O_3 = 3 H_2 O + B_2 O_3$ ausdrücken.

Die übrigen Säuren, welche zum grössten Theil nur in wässeriger Lösung bekannt sind, zersetzen sich bei mehr oder weniger hohen Hitzegraden dadurch, dass sie Wasser abgeben; diejenigen von ihnen, deren Anhydrite in der Hitze nicht beständig sind, zersetzen sich gleichzeitig in der S. 103 angegebenen Weise.

8. Zersetzung der Carbonate durch Wärme.

Der Umstand, dass man die Bestandtheile eines Salzes so angeordnet denken kann, dass sie sich in Anhydrite von Säuren und Anhydrite von Basen (Metalloxyden) sondern, ferner die früher S. 90 erwähnten Erfahrungen, dass einige Säureanhydrite sich mit Metalloxyden unmittelbar verbinden, giebt Veranlassung zur Untersuchung, ob thatsächlich die Salze unter gewissen Umständen in die Anhydrite der Säuren und der Basen zerfallen. Die folgenden Versuche, welche sich zunächst auf die Carbonate beziehen, werden die gestellte Frage beantworten.

Versuch. Wenn man Bleicarbonat, sowohl das als Bleispath in der Natur vorkommende, als auch die unter dem Namen Bleiweiss bekannten Verbindungen, in einer Probirröhre bis nahe an die Glühhitze erhitzt, so geht die weisse Farbe des Bleicarbonats in die gelbe des Bleioxyds über, während Kohlensäureanhydrit frei wird. Das Vorhandensein des

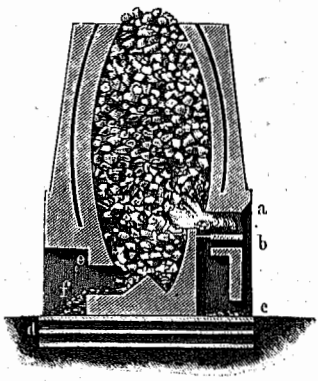
letzteren Stoffes kann man nachweisen durch einen in die Röhre gehaltenen brennenden Spahn, welcher sogleich erlischt. Die für die Zersetzung von normalem Bleicarbonat geltende Gleichung ist $PbCO_3 = PbO + CO_2$.

Versuch. Zinkcarbonat, als Mineral Galmei genannt, $ZnCO_3$, zersetzt sich beim Glühen in einem Tiegel in Zinkoxyd und Kohlensäureanhydrit: $ZnCO_3 = ZnO + CO_2$.

Versuch. Magnesiumcarbonat (kohlensaure Talkerde), $MgCO_3$, zersetzt sich in anhaltender Glühhitze in Magnesiumoxyd und Kohlensäureanhydrit: $MgCO_3 = MgO + CO_2$.

Versuch. Wenn man Calciumcarbonat (als Mineral: Kalkstein, Kreide, Kalkspath, Marmor), $CaCO_3$, in einem Tiegel längere Zeit der Glühhitze aussetzt, so zersetzt er sich in Calciumoxyd und Kohlensäureanhydrit: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Das Calciumoxyd oder die Kalkerde, im gemeinen Leben gebrannter Kalk genannt, wird, wie S. 88 erörtert ist, zum Zweck der Bereitung des Maurermörtels mit Wasser übergossen und hierdurch in Calciumhydroxyd verwandelt. Im Grossen wird die Zersetzung des Calciumcarbonats, oder das Kalkbrennen, entweder in Feldöfen, die ähnlich wie die Feldziegelöfen durch Aufschichtung der zu brennenden Kalksteine aufgebaut werden, ausgeführt, oder in besonders zu diesem Zwecke gemauerten Oefen. Diese letzteren sind zweifacher Art, indem entweder das Brennen des Kalks durch jedesmaliges Ausräumen unterbrochen wird, oder indem das Brennen ununterbrochen fortgesetzt wird. Die nebenstehende Figur stellt einen solchen Ofen mit ununterbrochenem Gange dar. *a b c d* ist ein Flammenofen, aus welchem die Flamme in den mit Kalksteinen gefüllten Schacht des Ofens hineinschlägt; gewöhnlich sind mehrere solche Herde an einem Ofen angebracht. Bei *e f* wird der gebrannte Kalk herausgezogen, während in demselben Verhältniss von oben stets neuer Kalkstein zugeschüttet wird. Wird der Kalkstein zu heftig gebrannt, so erhält man todtgebrannten Kalk, d. h. ein Calciumoxyd, welches beim Ueberschütten mit Wasser dieses gar nicht oder zu langsam aufnimmt. Diese Eigenschaft erlangt der Kalk vornehmlich dadurch, dass ein etwaiger Gehalt an Kieselerde oder Thonsilicat sich mit dem Calciumoxyd verbindet; ist die Temperatur des Brennens nicht übermässig hoch, so verliert ein solcher Silicate enthaltender Kalk nur sein Kohlensäureanhydrit, während er sich

Fig. 9.



erst beim Löschen mit den Silicaten, welche durch das Brennen ihr Wasser verloren haben, chemisch verbindet und hydraulischen Mörtel bildet, d. h. einen Mörtel, der auch unter Wasser zu einer sehr festen Masse erhärtet.

Versuch. Wenn Ferrocarbonat, $FeCO_3$, welches im Mineralreich als Spatheisenstein vorkommt, in einem Tiegel geglüht wird, so wird es schwarz und ist jetzt in ein Eisenoxyduloxyd verwandelt. Man würde erwarten, dass durch Einwirkung der Wärme Eisenoxydul und Kohlensäureanhydrit entstände, da jedoch das Eisenoxydul ein sehr grosses Bestreben hat, sich mit Sauerstoff höher zu oxydiren, so nimmt es im Momente der Ausscheidung einem Theile des Kohlensäureanhydrits die Hälfte des Sauerstoffs, und verwandelt dieses in Kohlenoxydgas, während das Eisenoxydul selbst in Eisenoxyduloxyd übergeht. Der hierbei stattfindende Process wird durch die Gleichung $5\,FeCO_3 = 4\,CO_2 + CO + Fe_5O_6$ dargestellt; das Fe_5O_6 kann man sich als eine Verbindung von $3\,FeO$ mit Fe_2O_3 oder typisch geschrieben als $\left.\begin{matrix}3\,Fe\\(Fe_2)\end{matrix}\right\}O_6$ vorstellen. Man wendet dieses Verhalten des Spatheisensteins im Hüttenfache bei der Darstellung des Eisens aus Spatheisenstein an.

Versuch. Wenn Kupfercarbonat, welches in zwei basischen Arten in der Natur als Malachit, CuH_2O_2, $CuCO_3$ oder $\left.\begin{matrix}2\,Cu\\H_2, CO\end{matrix}\right\}O_4$, und Lasur CuH_2O_2, $2\,CuCO_3$ oder $\left.\begin{matrix}3\,Cu\\H_2, 2\,CO\end{matrix}\right\}O_6$, vorkommt, erhitzt wird, so zersetzt es sich in Kupferoxyd, Wasser und Kohlensäureanhydrit. Dieser Zersetzungsprocess kann als zweifach betrachtet werden, indem diese beiden Salze als Verbindungen von Kupferhydroxyd mit Kupfercarbonat aufgefasst werden können; ersteres zerlegt sich dann, nach der Weise der Metallhydroxyde, wie auf S. 105 dargestellt ist, und letzteres wie die vorher erwähnten Carbonate. Die Zersetzungsgleichungen sind hiernach CuH_2O_2, $CuCO_3 = 2\,CuO + H_2O + CO_2$, und CuH_2O_2, $2\,CuCO_3 = 3\,CuO + H_2O + 2\,CO_2$.

Im Allgemeinen gilt für die Zersetzung der Carbonate das Gesetz, dass sie sich durch Einwirkung von Wärme in Metalloxyd und Kohlensäureanhydrit zersetzen; ausgenommen allein sind die Carbonate der Alkalien. Der Umstand, dass das Kohlensäureanhydrit schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr aber bei höheren Wärmegraden das Bestreben hat, im gasförmigen Aggregatzustande aufzutreten, während die Metalloxyde auch in der Wärme durchschnittlich fest sind, befördert ganz besonders die leichte Zersetzbarkeit der Carbonate.

9. Zersetzung der Phosphate durch Wärme.

Da aus dem Verhalten der Carbonate in der Wärme hervorgeht, dass eine höhere Temperatur die Anhydrite der Säure in den gasförmigen Zustand überzuführen und sie hierdurch von den Metalloxyden, welche durchschnittlich auch in höherer Temperatur den starren Zustand bewahren, frei zu machen sucht, so hat man ein Recht, dieses Verhalten bei allen Salzen, also auch bei den Phosphaten, vorauszusetzen; da aber das Anhydrit der Phosphorsäure erst in der Weissglühhitze flüchtig ist, so wird hieraus folgen, dass wenigstens bis zur Weissglühhitze die Phosphate im Allgemeinen feuerbeständig sind. Dagegen deutet das Verhalten der Phosphorsäure, welche in der Hitze durch Abgabe von mehr oder weniger Wasser sich in verschiedenen Modificationen darstellt, darauf hin, dass auch die Phosphate durch Einfluss der Wärme Zersetzung erleiden werden. Die Betrachtung der Phosphate lässt sich zweckmässig an die früher für die Phosphorsäure gegebenen Formeln anschliessen; stellt M das Symbol eines einwerthigen Metalls vor, so können die Phosphate folgende Zusammensetzung haben:

1) Gewöhnliche Phosphate,

zurückzuführen auf H_3PO_4 oder $3H_2O, P_2O_5$:
H_2MPO_4 „ $2H_2O, M_2O, P_2O_5$,
HM_2PO_4 „ $H_2O, 2M_2O, P_2O_5$,
M_3PO_4 „ $3M_2O, P_2O_5$.

2) Pyrophosphate,

zurückzuführen auf $H_4P_2O_7$ oder $2H_2O, P_2O_5$:
$H_2M_2P_2O_7$ „ H_2O, M_2O, P_2O_5,
$2M_2, P_2O_7$ „ $2M_2O, P_2O_5$.

3) Metaphosphate,

zurückzuführen auf HPO_3 oder H_2O, P_2O_5:
MPO_3 „ M_2O, P_2O_5.

Versuch. Wenn man das sogenannte anderthalbfach saure Natriumphosphat, HNa_2PO_4, $12H_2O$ oder $H_2O, 2Na_2O, P_2O_5, 24H_2O$, bis ungefähr 300° erhitzt, so verliert es sein Krystallwasser; wird die Erhitzung bis zur Glühhitze fortgesetzt, so entweicht noch mehr Wasser und das Salz ist nun in $2Na_2O, P_2O_5 = 2Na_2, P_2O_7$, Natriumpyrophosphat, umgewandelt. Wird diese trockne Salzmasse in heissem Wasser gelöst und abgekühlt, so erhält man Krystalle von der Zusammensetzung $Na_4P_2O_7$, $10H_2O$.

Versuch. Setzt man das gewöhnliche Einfach-Natriumphosphat, H_2NaPO_4, einige Stunden einer Temperatur von circa 200° aus, so geht ein Theil Wasser fort, und das Salz ist in Pyrophosphat von der Zusammensetzung $H_2Na_2P_2O_7$ oder H_2O, Na_2O, P_2O_5 umgewandelt; die Masse löst sich leicht in Wasser, liefert aber keine Krystalle. Der hierbei stattfindende Zersetzungsprocess wird durch die Gleichung $2H_2NaPO_4 = H_2O + H_2Na_2P_2O_7$ ausgedrückt.

Versuch. Wenn man gewöhnliches Einfach-Natriumphosphat, H_2NaPO_4, oder Einfach-Natriumpyrophosphat, $H_2Na_2P_2O_7$, von 205° bis zur Glühhitze erhitzt, so erhält man Natriummetaphosphat, welches je nach dem Grade der angewandten Temperaturen mehr oder weniger leicht in Wasser löslich ist, von der Zusammensetzung $NaPO_3$; der Zersetzungsprocess ist hiernach in dem einen Falle $H_2NaPO_4 = H_2O + NaPO_3$, in dem anderen Falle $H_2Na_2P_2O_7 = H_2O + 2NaPO_3$.

Versuch. Wenn man gewöhnliches Ammoniumnatriumphosphat von der Zusammensetzung $H_4NNa\ HPO_4, 4H_2O$, oder $(H_4N)_2O, Na_2O, H_2O, P_2O_5, 8H_2O$, gewöhnlich Phosphorsalz genannt, zuerst gelinde erhitzt, so geht das Krystallwasser fort; wird die Temperatur aber zur Rothglühhitze gesteigert, so entweicht auch sämmtliches Wasser, sowie Ammoniak, und das Salz ist jetzt in Natriummetaphosphat, $NaPO_3$, umgewandelt, welches ein klares Glas bildet; dieses Glas hat die Eigenschaft, dass es in der Glühhitze Metalloxyde aufnimmt, und dadurch Gläser bildet, die nach der Natur der aufgenommenen Metalloxyde verschiedene Farben zeigen. Wegen dieser Zersetzung findet das Phosphorsalz in der analytischen Chemie bei den Löthrohrproben Anwendung. Die chemische Verwandlung des gewöhnlichen Ammoniumnatriumphosphats in Natriummetaphosphat geht nach folgenden Gleichungen vor sich: $H_4N, Na, H, PO_4, 4H_2O = H_4N, Na, H, PO_4 + 4H_2O$, und hierauf $H_4N, Na, H, PO_4 = H_3N + H_2O + NaPO_3$.

Aus diesen Experimenten geht hervor, 1) dass die sauren d. h. die wasserstoffhaltigen Phosphate beim Erhitzen Wasser freiwerden lassen, und 2) dass die Phosphate des Ammoniums im Besondern beim Erhitzen Ammoniak verlieren.

10. Zersetzung der Silicate durch Wärme.

Die Silicate sind den Phosphaten insofern ähnlich, als sich das Kieselsäureanhydrit, SiO_2, noch mehr als das Phosphorsäureanhydrit, P_2O_5, durch seine Feuerbeständigkeit auszeichnet. Daher werden auch diejenigen Silicate, welche basisches Wasser enthalten, ebenso wie die Phosphate, welche basisches Wasser enthalten, beim Erhitzen Wasser abgeben. Da die Silicate von höchst mannigfacher Zusammensetzung sind, so ist es in vielen Fällen schwierig zu entscheiden, ob das in ihnen ent-

haltene Wasser die Stelle einer Basis oder die des Krystallwassers vertritt. Aber auch im letzteren Falle wird das Wasser, wie das Krystallwasser anderer Körper (S. 119), durch Erhitzen ausgeschieden werden.

Versuch. Wenn man ein kleines Stück Natrolith (auch Natronmesotyp genannt), ein in der Natur vorkommendes Mineral, welches in Betreff seiner Zusammensetzung auf 3 Mol. Kieselsäure zurückzuführen ist ($3 H_4 Si O_4 = H_{12} 3 Si O_4$), — wo 6 At. Wasserstoff durch das sechswerthige Al_2, und 2 andere durch 2 Atome K vertreten sind, so dass seine Zusammensetzung durch die Formel $Al_2, K_2, H_4, 3 Si O_4$ ausgedrückt werden kann — vor dem Löthrohre glüht, so wird es in Folge von Wasserverlust trübe, und schmilzt dann ruhig zu einem klaren Glase. Das ausgeschiedene Wasser vertrat in diesem Falle die Stelle einer Basis.

Versuch. Wenn man ein Stückchen Zinksilicat (Galmei) von der Zusammensetzung $Zn_2 Si O_4, H_2 O$ in einem an dem einen Ende verschlossenen Glasröhrchen über der Lampe erhitzt, so scheidet sich Wasser aus, welches sich an dem kälteren Theile des Röhrchens in kleinen Tropfen verdichtet. Dieses Wasser vertritt hier die Stelle des Krystallwassers und wird daher schon bei nicht zu hoher Temperatur ausgeschieden.

11. Zersetzung der Sulfate durch Wärme.

Auf Grund der an den Carbonaten und Phosphaten gemachten Erfahrungen hat man als ein Gesetz anzunehmen, dass die Salze ein Bestreben haben, sich beim Erhitzen in Metalloxyd und das Anhydrit der Säuren zu zerlegen, und dass diesem Bestreben Folge geleistet wird, wenn Metalloxyd und Anhydrit der Säuren von verschiedenem Aggregatzustande sind. Da nun das Anhydrit der Schwefelsäure bei höherer Temperatur gasförmig ist, die meisten Metalloxyde aber bei höherer Temperatur fest sind, so kann man vermuthen, dass die Sulfate sich beim Erhitzen zersetzen und zwar zunächst in Metalloxyd und Schwefelsäureanhydrit, $S O_3$; da aber das Schwefelsäureanhydrit sich in heftiger Glühhitze selbst in Schwefligsäureanhydrit und Sauerstoff zerlegt, so ist zu erwarten, dass diejenigen Sulfate, welche erst bei starker Glühhitze sich zersetzen, als Zersetzungsproducte Metalloxyd, Schwefligsäureanhydrit und Sauerstoff geben, während diejenigen Sulfate, deren Zersetzung bei gewöhnlicher Rothglühhitze stattfindet, Schwefelsäureanhydrit ausscheiden.

Die angestellten Versuche ergeben Folgendes:

Kupfersulfat, $Cu S O_4$, sowie auch Zinksulfat, $Zn S O_4$, fangen bei starker Rothglühhitze an sich zu zersetzen und zwar in Metalloxyd und Schwefelsäureanhydrit; wird die Temperatur hierauf gesteigert, so tritt die Zersetzung in Metalloxyd, Schwefligsäureanhydrit und Sauerstoff ein.

Silbersulfat, Ag_2SO_4, zersetzt sich in starker Glühhitze zunächst in Silberoxyd und Schwefelsäureanhydrit; da aber das Silberoxyd, als Oxyd eines edelen Metalls nach S. 100, in höherer Temperatur nicht bestehen kann, und da ferner auch das Schwefelsäureanhydrit sich bei heftiger Glühhitze zersetzt, so erhält man Zersetzungsproducte nach der Gleichung

$$Ag_2SO_4 = 2Ag + 2O + SO_2.$$

Quecksilbersulfat, $HgSO_4$, verflüchtigt sich bei mässiger Rothglühhitze zum grössten Theile unzersetzt; ein kleinerer Theil (wahrscheinlich derjenige, welcher als Dampf noch weiter erhitzt wurde) zersetzt sich ähnlich wie das Silbersulfat.

Aluminiumsulfat, $Al_2 3SO_4$, ebenso wie das Aluminiumkaliumsulfat, K_2SO_4, $Al_2 3SO_4$, zersetzen sich erst bei heftiger Glühhitze, weshalb nicht Schwefelsäureanhydrit, sondern Schwefligsäureanhydrit und Sauerstoff frei wird; da sich das Kaliumsulfat nicht zersetzt, so sind die Zersetzungsproducte des Alauns: Kaliumsulfat, Aluminiumoxyd, Schwefligsäureanhydrit und Sauerstoff.

Dagegen scheiden Chromsulfat, $Cr_2 3SO_4$, sowie der Kaliumchromalaun, K_2SO_4, $Cr_2 3SO_4$, bei mässiger Glühhitze Schwefelsäureanhydrit aus.

Wie Chromsulfat verhält sich auch das Ferrisulfat, sowohl das normale, als auch die basischen Salze. Wenn Ferrisulfat längere Zeit bei mässiger Glühhitze erhitzt wird, so zersetzt es sich in Schwefelsäureanhydrit und Eisenoxyd: $Fe_2 3SO_4 = Fe_2O_3 + 3SO_3$. Man macht von dieser Zersetzungsweise Gebrauch zum Zweck der technischen Darstellung des rauchenden Vitriolöls oder der Nordhäuser Schwefelsäure, indem man wasserfreies Ferrisulfat in thönernen Retorten einer dauernden Rothglühhitze aussetzt. Das überdestillirende Schwefelsäureanhydrit leitet man in Wasser oder gewöhnliche englische Schwefelsäure und erhält hierdurch eine Lösung von Schwefelsäureanhydrit in Schwefelsäure. Das Ferrisulfat, welches man in den Fabriken zu dem genannten Zwecke anwendet, stellt man dar durch Rösten des Ferrosulfats, d. h. dadurch, dass man es der oxydirenden Einwirkung der Luft aussetzt.

Das Ferrosulfat, $FeSO_4$, zersetzt sich schon in dunkeler Rothglühhitze, indem es sich in basisches Ferrisulfat und Schwefligsäureanhydrit zerlegt, nach der Gleichung $2FeSO_4 = Fe_2SO_6 + SO_2$; wird das Ferrisulfat dann weiter erhitzt, so zersetzt es sich in der oben angegebenen Weise in Eisenoxyd und Schwefelsäure, so dass $Fe_2SO_6 = Fe_2O_3 + SO_3$ ist. Man benutzte früher das Ferrosulfat unmittelbar zur Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls, in neuerer Zeit wird das Ferrosulfat jedoch vor dem Destilliren durch Rösten an der Luft in Ferrisulfat verwandelt, wodurch man den Vortheil erzielt, dass die gesammte Schwefelsäure gewonnen wird. Aehnlich dem Ferrosulfat verhält sich das Manganosulfat beim Erhitzen, indem es wie dieses einen Theil des Sauerstoffs des freiwerdenden Schwefelsäureanhydrits anzieht und sich dadurch in

Manganoxyduloxyd verwandelt, während Schwefelsäureanhydrit und Schwefligsäureanhydrit frei wird:

$$3\,MnSO_4 = Mn_3O_4 + 2\,SO_3 + SO_2.$$

Eine eigenthümliche Zersetzung erleidet das Ammoniumsulfat, $(H_4N)_2SO_4$, insofern die Bestandtheile desselben, welche beim Erhitzen frei werden, chemisch auf einander einwirken. Das Ammoniumsulfat schmilzt bei 140°, und zersetzt sich hierauf bei ungefähr 300° in Ammoniak, Wasser, Stickstoff und in ein Sublimat von Ammoniumsulfit und Ammoniumsulfat. Wird der Dampf durch eine glühende Röhre geleitet, so verbindet sich in dem Maasse, in welchem Ammoniak und Schwefelsäureanhydrit frei werden, der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoff des Schwefelsäureanhydrits zu Wasser, so dass schliesslich das Salz in Wasser, Schwefel und Stickstoff zersetzt ist.

Die Sulfate der Alkalimetalle, also besonders des Kaliums und Natriums, ferner die der alkalischen Erden, Calcium, Strontium und Baryum, sowie des Magnesiums und des Bleies (K_2SO_4; Na_2SO_4; $CaSO_4$; $BaSO_4$; $SrSO_4$; $MgSO_4$; $PbSO_4$) sind bis jetzt auch in der stärksten Weissglühhitze nicht zersetzt worden. Dass das Streben der Schwefelsäure, in höherer Temperatur in den gasförmigen Zustand überzugehen, nicht verwirklicht wird, ist ein Beweis für die Grösse der Affinität der genannten Metalloxyde zur Schwefelsäure, oder für die Stärke dieser Basen.

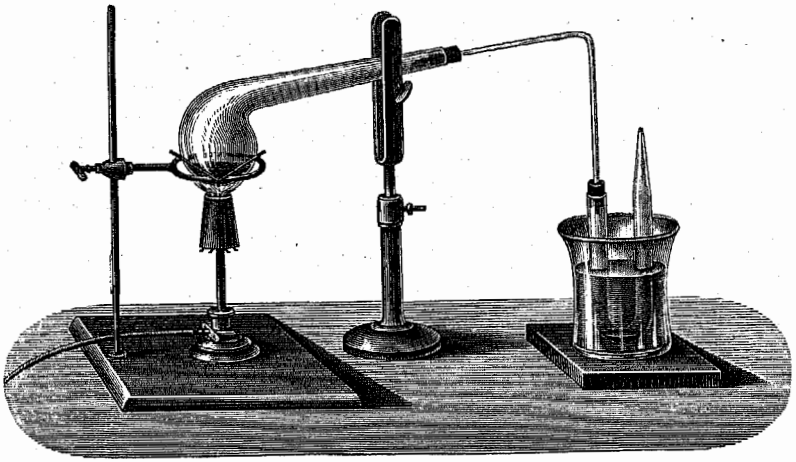
12. Zersetzung der Nitrate durch Wärme.

Die vorher erörterten Zersetzungen der Carbonate und der Sulfate rechtfertigen die Vermuthung, dass die Nitrate ebenfalls durch Einwirkung der Wärme in Metalloxyd und das Anhydrit der Salpetersäure zersetzbar sein werden; denn auch das Salpetersäureanhydrit hat ein bedeutendes Streben, in höherer Temperatur den gasförmigen Aggregatzustand anzunehmen; da aber, wie S. 102 erörtert ist, das Salpetersäureanhydrit sich in der Wärme in Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff zersetzt, so wird es wahrscheinlich, dass die Nitrate, wenn nicht besondere Umstände einwirken, sich im Allgemeinen in Metalloxyd, Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff zersetzen. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch folgende Versuche zur Thatsache:

Versuch. Eine Retorte von nicht allzuleicht schmelzbarem Glase fülle man zum Theil mit wohl ausgetrocknetem und gepulvertem Bleinitrat, und verbinde den Hals derselben mit einer U förmig gebogenen am äussersten Ende in eine offene Spitze ausgezogenen Glasröhre, welche man durch eine Kältemischung möglichst stark abkühlt. Erhitzt man nun das Bleinitrat bis zur anfangenden Glühhitze, so bilden sich braune

Dämpfe von Stickstoffsuperoxyd (Untersalpetersäure), welche sich in der abgekühlten Vorlage zu einer Flüssigkeit oder bei starker Abkühlung zu einer Krystallmasse verdichten, der gleichzeitig ausgeschiedene Sauer-

Fig. 10.



stoff entweicht durch die Oeffnung der Glasröhre. In der Retorte bleibt gelbes Bleioxyd zurück. Diese Zersetzung wird durch die Gleichung $PbN_2O_6 = PbO + 2NO_2 + O$ ausgedrückt. Sie ist eine zweckmässige Methode der Darstellung des Stickstoffsuperoxyds.

Versuch. Wenn man Mercuronitrat, $Hg_2N_2O_6$, in einer Probirröhre oder in einer Retorte vorsichtig erhitzt, so zerlegt sich dasselbe in Stickstoffsuperoxyd, welches entweicht, und in rothes Quecksilberoxyd; hierbei entsteht kein freier Sauerstoff, da das ursprünglich ausgeschiedene Quecksilberoxydul sich im Entstehungsmomente mit dem sich ausscheidenden Sauerstoff zu Quecksilberoxyd verbindet. Die Zersetzung wird durch die Gleichung $Hg_2N_2O_6 = 2HgO + 2NO_2$ ausgedrückt; sie kann gleichzeitig sowohl zur Darstellung des Quecksilberoxyds, als auch zur Darstellung des Stickstoffsuperoxyds Anwendung finden. Sobald man die Temperatur bedeutend erhöht, zersetzt sich das Quecksilberoxyd, als Oxyd eines edelen Metalles (nach S. 100), in metallisches Quecksilber und Sauerstoff.

Versuch. Wenn Silbernitrat, $AgNO_3$, bis zur anfangenden Glühhitze erhitzt wird, so zersetzt es sich in ähnlicher Weise wie die vorher genannten Nitrate, nur dass das ausgeschiedene Silberoxyd als Oxyd eines edelen Metalles sich im Entstehungsmomente, und zwar schon bei der Temperatur, bei

welcher die Zersetzung in Metalloxyd und Salpetersäureanhydrit stattfindet, und bei welcher das Salpetersäureanhydrit sich in Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff zersetzt, nach S. 100 als Oxyd eines edelen Metalls in Silber und Sauerstoff zersetzt. Es finden also neben einander oder vielmehr dicht nach einander folgende Zersetzungen statt:

$$1)\ 2\,AgNO_3 = Ag_2O + N_2O_5,$$
$$2)\ N_2O_5 = 2\,NO_2 + O,$$
$$3)\ Ag_2O = 2\,Ag + O,$$

also als Endresultat:

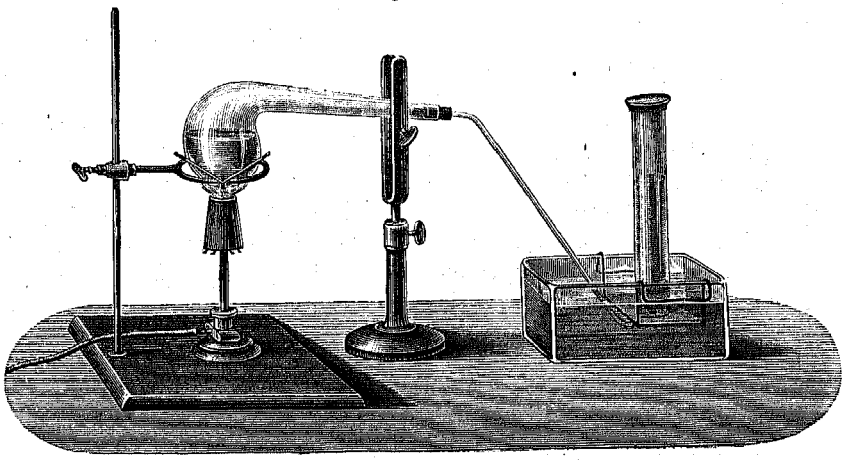
$$2\,AgNO_3 = 2\,Ag + 2\,NO_2 + 2\,O.$$

Entsprechend den Zersetzungen des Bleinitrats sind die Zersetzungen von BaN_2O_6, von SrN_2O_6, von CaN_2O_6 u. a. m.

Einigermaassen abweichend ist die Zersetzung des Kupfernitrats, da dieses, ehe es sein Krystallwasser vollständig verloren hat, sich schon zersetzt, und daher als Zersetzungsproducte Salpetersäure, Stickstoffsuperoxyd, Sauerstoff und Kupferoxyd giebt.

Versuch. Wenn man Kaliumnitrat, KNO_3, erhitzt, so schmilzt es unter der Glühhitze, ohne sich zu zersetzen; in der Glühhitze entwickelt es anfangs Sauerstoffgas, indem es sich in Kaliumnitrit (salpetrigsaures

Fig. 11.



Kali) verwandelt: $KNO_3 = KNO_2 + O$; bei weiterem Erhitzen zersetzt sich das Kaliumnitrit in Kaliumoxyd und Salpetrigsäureanhydrit, welches sich im Entstehungsmomente in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt:

$$2\,KNO_2 = K_2O + N_2O_3$$

und

$$N_2O_3 = 2\,N + 3\,O.$$

Die von der Zersetzung der übrigen Nitrate abweichende Zersetzung des Kaliumnitrats sowie des Natriumnitrats beweist die Stärke des basischen Charakters der Alkalien, welche auch unter den ungünstigsten Umständen noch möglichst lange Salze zu bilden suchen.

Versuch. Ganz abweichend verhält sich das Ammoniumnitrat, H_4NNO_3, da der Wasserstoff des Ammoniums sich im Entstehungsmomente mit einem Theile des Sauerstoffs der ausscheidenden Salpetersäure verbindet und dadurch Wasser und Stickstoffoxydul bildet: $H_4NNO_3 = 2H_2O + N_2O$. Um das Stickstoffoxydul darzustellen, füllt man eine Retorte zum Theil mit Ammoniumnitrat, verbindet dieselbe mit einer Gasleitungsröhre, welche unter eine mit warmem Wasser gesperrte Vorlage mündet (kaltes Wasser nimmt das Stickstoffoxydul in ziemlich beträchtlicher Menge auf), und erhitzt mässig; das Ammoniumnitrat schmilzt und zersetzt sich in Wasserdämpfe, welche sich verdichten, und in Stickstoffoxydul, welches sich in der Vorlage sammelt. Der Inhalt der Retorte verschwindet daher vollständig. Fig. 11.

Im Allgemeinen kann als Gesetz ausgesprochen werden, dass die Nitrate sich ohne Ausnahme durch Einwirkung der Wärme zersetzen, so dass durchschnittlich ein Metalloxyd zurückbleibt; daher bietet diese Zersetzungsweise in vielen Fällen eine zweckmässige Methode für die Darstellung von Metalloxyden, z. B. Baryumoxyd, Quecksilberoxyd.

13. Zersetzung der Chlorate durch Wärme.

Die Chlorate sind den Nitraten in vieler Hinsicht ähnlich, namentlich insofern als das Anhydrit der entsprechenden Säure, die Chlorsäure (Cl_2O_5), wenn es überhaupt existirte, sich sehr leicht zersetzen würde; sie unterscheiden sich aber von den Nitraten durch den Umstand, dass die sauerstoffärmeren Verbindungen, das Chlorigsäureanhydrit, Cl_2O_3, und das Unterchlorigsäureanhydrit, Cl_2O, sich ebenfalls sehr leicht zersetzen, während Stickstoffsuperoxyd und Stickstoffoxyd eine weit bedeutendere Beständigkeit haben, namentlich aber dadurch, dass das Chlor ein Stoff ist, welcher (S. 67) eine ungemein grosse Verwandtschaft zu den Metallen besitzt und darin den Sauerstoff sogar übertrifft, während dies in Betreff des Stickstoffs durchaus nicht der Fall ist.

Versuch. In einer Retorte oder einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase erhitze man Kaliumchlorat, $KClO_3$, allmählich ohne die Rothglühhitze zu erreichen; alsbald schmilzt das Salz, und entwickelt erst langsam, dann sehr schnell Sauerstoff, nach der Zersetzungsgleichung $KClO_3 = KCl + 3O$. Dass der in der Retorte zurückbleibende Körper nicht Kaliumoxyd, sondern Kaliumchlorid ist, lässt sich zurückführen auf die so grosse Affinität des Chlors zu den Metallen, indem das aus den

Säureanhydriten durch die Erwärmung freiwerdende Chlor sich mit dem Kalium des anfangs gebildeten Kaliumoxyds verbindet und den Sauerstoff desselben frei macht.

Auf diese Zersetzung gründet sich eine der zweckmässigsten Darstellungsweisen des Sauerstoffs (vergl. S. 68).

Bei dem Gebrauch des Kaliumchlorats ist sehr darauf zu achten, dass es nicht mit organischen oder brennbaren anorganischen Körpern, z. B. Schwefel oder Kohle, zusammengerieben oder erwärmt werden darf, da es sich leicht mit denselben unter Explosion zersetzt.

Die Chlorate der übrigen Metalle verhalten sich beim Erhitzen dem Kaliumchlorat ähnlich; sie sind im Allgemeinen von geringerem Interesse.

14. Ausscheidung des Krystallwassers durch Wärme.

Bei Behandlung der Verbindungsprocesse ist S. 97 schon erörtert worden, dass viele chemische Körper, wenn sie aus wässerigen Lösungen sich in fester Gestalt ausscheiden, nach einfachen Verhältnissen der Moleküle Krystallwasser aufnehmen, dass eine grosse Zahl derselben nach Verhältniss der obwaltenden Temperatur oder der vorhandenen Wassermenge verschiedene Anzahlen von Wassermolekülen bindet, und dass bei Erhöhung der Temperatur oder Verminderung des äusseren Drucks ein Theil oder das Ganze des aufgenommenen Krystallwassers wieder ausgeschieden wird. Die Bedingungen, unter welchen die Ausscheidung des gesammten Krystallwassers stattfindet, werden im Folgenden in Betreff einiger wichtiger Körper angegeben werden.

Versuch. Das gewöhnliche zehnfach gewässerte Natriumsulfat, Na_2SO_4, $10H_2O$, verliert sämmtliches Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, sobald diese nicht allzu feucht ist, besonders schnell aber im luftleeren Raume, über einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefässe, welches die entweichenden Wasserdämpfe aufnimmt. Die Krystalle schmelzen bei Temperaturen über 35° zum grösseren Theil in ihrem eigenen Wasser, während sich im Verhältniss der Verdampfung mehr und mehr wasserfreies Salz ausscheidet. Der hierbei stattfindende Zersetzungsprocess ist hiernach $Na_2SO_4, 10H_2O = Na_2SO_4 + 10H_2O$.

Versuch. Zehnfach gewässertes Natriumcarbonat, Na_2CO_3, $10H_2O$, verwittert an der trocknen Luft schnell zu fünffach gewässertem Salze; bei 38° schmilzt es und verliert 9 Moleküle Krystallwasser; bis gegen 100° erhitzt verliert es sämmtliches Krystallwasser und zerfällt zu einem feinen weissen Pulver.

Versuch. Fünffach gewässertes Kupfersulfat, $CuSO_4$, $5H_2O$, verwittert

an gewöhnlicher Luft nicht, an sehr trockner Luft nur oberflächlich; wird es bis ungefähr 250° erhitzt, so verliert es, indem die blaue Färbung verschwindet, sämmtliches Wasser und verwandelt sich in eine undurchsichtige, weisse, zerreibliche Masse.

Versuch. Das gewöhnliche siebenfach gewässerte Ferrosulfat, $FeSO_4$, $7 H_2O$, von blass grünblauer Farbe, hält sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ungeändert; beim Erwärmen schmilzt es zunächst in seinem Krystallwasser und verwandelt sich, wenn die Hitze bis auf circa 300° gesteigert wird, in eine weisse zerreibliche Masse von wasserfreiem Ferrosulfat, $FeSO_4$.

Versuch. Wird zweifach gewässertes Kupferchlorid, $CuCl_2$, $2 H_2O$, welches bei gewöhnlicher Temperatur grüne Krystalle bildet, erhitzt, so verliert es schon bei 100° einen grossen Theil des Wassers, alles Wasser dagegen erst, wenn es bis ungefähr 200° erhitzt wird. Das hierdurch erhaltene wasserfreie Kupferchlorid, $CuCl_2$, bildet ein braunes Pulver.

Versuch. Wird krystallisirter gemeiner Alaun, $K_2Al_2 4SO_4$, $24 H_2O$, erhitzt, so schmilzt er bei 92° völlig in seinem Krystallwasser, welches er bei weiterem Erhitzen bei einer Temperatur, die der Glühhitze nahe ist, vollständig verliert, wodurch er sich unter starkem Aufblähen in eine leicht zerreibliche, poröse, weisse Masse, sogenannten gebrannten Alaun, verwandelt.

Versuch. Zweifach gewässertes Calciumsulfat (Gyps), $CaSO_4$, $2 H_2O$, verliert sein Wasser bei einer Temperatur von 100 bis 132° und zerfällt zu einem weissen Pulver. Beim Befeuchten mit Wasser verwandelt sich dieses Pulver durch Wasseraufnahme wieder in zweifach gewässertes Calciumsulfat; ist der Gyps dagegen zum Zweck der Entwässerung bis gegen 200° erhitzt worden, so ist er todtgebrannt, d. h. er nimmt ebenso wenig wie der in der Natur vorkommende Anhydrit, $CaSO_4$, Wasser auf.

C. Zersetzung der Verbindungen durch Licht und Elektricität.

15. Zersetzung der Verbindungen durch Licht.

Versuch. Wenn man Silberchlorid, $AgCl$, dem directen Sonnenlichte aussetzt, oder auch längere Zeit dem zerstreuten Sonnenlichte, so färbt es sich zuerst violett, hierauf schwarz, indem es unter Freiwerden von Chlor sich theilweise zersetzt. — Aehnlich verhalten sich auch andere Silber-

verbindungen, und in geringerem Grade einige Quecksilberverbindungen. Diese Zersetzungen bilden die Grundlage der Photographie.

Versuch. Wird concentrirte Salpetersäure, HNO_3, der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, so färbt sie sich allmählich gelb und braun, indem ein Theil derselben sich in Stickstoffsuperoxyd, Wasser und Sauerstoff zerlegt: $2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O$.

Das Licht veranlasst also nicht nur die Verbindung von Stoffen, wie z. B. die Verbindung von Chlor und Wasserstoff, sondern wirkt auch auf diejenigen Verbindungen, deren Bestandtheile nicht durch starke Affinität zusammengehalten werden, zersetzend ein. Ganz besonders üben die violetten Lichtstrahlen chemische Wirkungen aus.

16. Zersetzung der Verbindungen durch den galvanischen Strom.

Es ist schon früher (S. 9) gezeigt worden, dass Wasser durch den galvanischen Strom in Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar dem Volumen nach in 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff, und dem Gewichte nach in 2 Atome Wasserstoff (= 2 Gewthln.) und 1 Atom Sauerstoff (= 16 Gewthln.) zersetzt wird. Wenn man von diesem Versuche nur das Endresultat betrachtet, so erscheint der Vorgang allerdings als ein einfacher Zersetzungprocess, der durch die Gleichung $H_2O = H_2 + O$ oder $2H_2O = 2H_2 + 2O$ ausgedrückt werden könnte. Bei weiterer Ueberlegung wird es jedoch klar, dass derselbe aus einer Combination von Zersetzungs- und Verbindungsprocessen aufgefasst werden muss, da ja der an dem einen Pole erscheinende Wasserstoff und der an dem anderen Pole erscheinende Sauerstoff nicht die Bestandtheile desselben Moleküls Wasser sind, sondern der Wasserstoff sich aus denjenigen Molekülen Wasser ausgeschieden hat, welche den elektronegativen Pol berührten, der Sauerstoff dagegen aus denjenigen Molekülen, welche dem elektropositiven Pole am nächsten waren. Da nun beide Pole sich in beträchtlicher Entfernung von einander befinden können, so kann die Erscheinung nur dadurch erklärt werden, dass die zwischen den Polen befindlichen Moleküle ebenfalls an dem Vorgange sich betheiligen, und zwar indem das erste Molekül sich zersetzt in einen elektronegativen und einen elektropositiven Bestandtheil; wenn nun der erstere frei wird, so verbindet sich der elektropositive Bestandtheil des ersten Moleküls mit dem elektronegativen Bestandtheil des zweiten Moleküls, der elektropositive Bestandtheil des zweiten Moleküls mit dem elektronegativen des dritten etc., so dass schliesslich der elektronegative Bestandtheil des letzten Moleküls an dem elektropositiven Pole frei wird, oder sich mit dem Stoffe, aus welchem dieser Pol besteht, verbindet. Es finden also bei den Processen, welche durch den galvanischen Strom veranlasst werden, sowohl Zer-

setzungsprocesse, als auch Verbindungsprocesse statt, und sind also als Combinationen von Zersetzungs- und Verbindungsprocessen zu bezeichnen, und also in dem folgenden Abschnitte zu behandeln.

III.

Die Wechselwirkungen.

Ein Rückblick auf die verschiedenen Versuche, welche die Verbindungen und Zersetzungen der Körper zum Gegenstand hatten, lehrt 1) dass durch Verbindung einfacher Stoffe mit einander namentlich die Verbindungen vom Typus Chlorwasserstoff, sodann Wasser und die Anhydrite der meisten Basen und einiger Säuren, viele Sulfide, und nur wenige Salze dargestellt werden können; 2) dass durch einfache Zersetzungen nur wenige Metalle und einige Nichtmetalle, und sodann namentlich Wasser, und die Anhydrite von Basen und Säuren entstehen; die Art und Weise der Bildung der meisten Säuren, Basen und Salze und der Ausscheidung der meisten einfachen Stoffe ist jedoch noch nicht erörtert. Es wird daher die Aufgabe des folgenden Abschnittes sein, diejenigen Processe zu untersuchen, welche als Resultat namentlich die genannten Körper ergeben. Diese Processe sind verschiedene Combinationen der vorher erläuterten Verbindungs- und Zersetzungsprocesse, oder die Wechselwirkungen.

Diese Wechselwirkungen sind nach der Zahl und Ordnung der dicht nach einander oder gleichzeitig stattfindenden einfachen Verbindungs- und Zersetzungsprocesse und nach der Qualität und Quantität der aufeinander einwirkenden Körper sehr mannigfaltig; ausserdem sind die mitwirkenden Umstände, namentlich Elektricität und Wärme, von ungemeiner Bedeutung.

Dass die Elektricität chemische Processe veranlasst, ist schon (S. 80), als die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff durch den elektrischen Funken gezeigt wurde, erörtert worden; bei weitem kräftiger, als die momentane Ausgleichung der positiven und negativen Elektricität durch den elektrischen Funken, wirkt aber die dauernde und ununterbrochene Ausgleichung, wie sie durch den galvanischen Strom stattfindet. Diese Wechselwirkungen werden die erste Unterabtheilung der combinirten Processe bilden.

Der Einfluss, welchen die Wärme äussert, ist bei Erörterung sowohl der Verbindungsprocesse als auch der Zersetzungsprocesse durch viele Experimente dargelegt worden; es ist daher selbstverständlich, dass auch die Combinationen der Verbindungs- und Zersetzungsprocesse durch die Höhe der Temperatur beeinflusst sein werden. Als Ergebniss der früher an-

gestellten Experimente stellt sich im Ganzen heraus, dass höhere Temperatur 1) die Verbindung ungesättigter Stoffe, namentlich derjenigen einfachen Stoffe, welchen ein starkes Verbindungsbestreben eigen ist, befördert; 2) dass sie feste und flüssige Körper in den gasförmigen Aggregatzustand überzuführen sucht, und daher die durch Hitze verdampfbaren Bestandtheile der Verbindungen von den nicht verdampfbaren zu trennen, und im Besondern die Salze, Hydroxyde und Säuren in ihre Anhydrite, beziehungsweise Wasser zu zersetzen sucht.

In den meisten der hierhier gehörigen Processe findet ein einfacher Austausch von gleichwerthigen Atomen einfacher Körper statt. Dieser Austausch tritt dann ein, wenn die Summe der chemischen Anziehungskräfte bei Eintritt der Wechselwirkung grösser ist, als diejenige, durch welche die Bestandtheile der einzelnen für sich bestehenden Körper mit einander verbunden waren; in diesem letzteren Falle tritt in Folge der Anziehungen zuerst Zersetzung der bestehenden Verbindungen, und sodann Verbindung zu neuen Körpern ein.

Ausser den Wechselwirkungen durch einfachen Austausch giebt es noch Wechselwirkungen, in denen der einfache Austausch begleitet wird von anderweitigen Zersetzungen und Verbindungen, oder in denen gleichzeitig mehrfacher Austausch stattfindet.

A. Wechselwirkungen unter Mitwirkung galvanischer Ströme.

1. Austausch der Atome gleichartiger Moleküle zwischen den Polen galvanischer Ströme ohne chemische Mitwirkung der Substanz der Elektroden.

Es ist schon mehrfach erwähnt worden, dass der galvanische Strom, wenn man die aus Platin bestehenden Elektroden in Wasser leitet, welches durch Schwefelsäure angesäuert ist, das Wasser in seine Bestandtheile, 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff, zersetzt. Reines Wasser ist nur durch sehr starke Ströme zersetzbar, da es den galvanischen Strom weit schlechter leitet, als wenn es mit gewissen Säuren, Salzen oder Basen versetzt ist. Bestehen die Elektroden nicht aus Platin, oder Gold, oder Graphit, sondern aus einem unedelen Metalle, z. B. Kupfer, so nimmt dieses Metall leicht durch Wechselwirkung an dem chemischen Vorgange Theil. An der positiven Elektrode (oder Anode) erscheint der elektronegative Sauerstoff, während an der negativen Elektrode (oder Kathode)

der elektropositive Wasserstoff erscheint. Da die beiden Elektroden beträchtlich von einander entfernt sein können, so wirken sie nicht beide auf dasselbe Molekül Wasser, sondern es war der an der negativen Elektrode auftretende Wasserstoff, ein Bestandtheil derjenigen Moleküle Wasser, welche in unmittelbarer Berührung mit dieser Elektrode standen, während der Sauerstoff ein Bestandtheil derjenigen Wassermoleküle war, welche die positive Elektrode berührten. Es müssen also die zwischen den Elektroden befindlichen Wassermoleküle ihre Bestandtheile ausgetauscht haben. Bezeichnet man die zwischen den negativen und positiven Elektroden befindlichen Wassermoleküle z. B. mit den Buchstaben $a, b, c \ldots x, y, z$, so wird bei eintretender Wirkung des Stromes das Molekül a sich zunächst in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzen, wobei der Wasserstoff frei wird, während der Sauerstoff des Moleküls a sich mit dem Wasserstoff des Moleküls b verbindet; das hierdurch ausgeschiedene Sauerstoffatom des Moleküls b verbindet sich sodann im Momente der Ausscheidung mit dem Wasserstoff des Moleküls c u. s. w.; der aus dem Molekül x ausgeschiedene Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff des Moleküls y, dessen Sauerstoff sich wieder mit dem Wasserstoff des Moleküls z verbindet; und so wird der Sauerstoff dieser letzten Moleküle an der positiven Elektrode frei. Auf diese Weise findet eine fortwährende Zersetzung und Verbindung zwischen den ungleichartigen Bestandtheilen der unter sich gleichartigen Wassermoleküle statt.

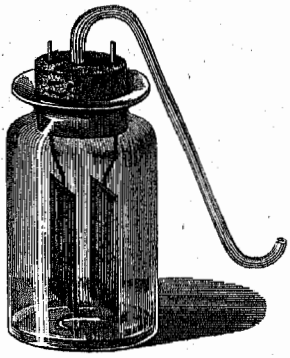
Da die Zersetzung des Wassers durch Zusatz z. B. von Schwefelsäure erleichtert wird, so liegt der Gedanke nahe, dass nicht das Wasser, H_2O, sondern die Schwefelsäure, H_2SO_4, durch den galvanischen Strom zersetzt wird. Bei dieser Auffassung müsste man annehmen, dass die an der negativen Elektrode befindlichen Schwefelsäuremoleküle in $2H$ und SO_4 zersetzt würden; während nun $2H$ an der negativen Elektrode frei würden, müsste sich das SO_4 im Momente der Ausscheidung mit dem Wasserstoff des nächsten Moleküls verbinden und hierdurch wieder SO_4H_2, d. h. Schwefelsäure, bilden; dann würde an der positiven Elektrode das hypothetische SO_4 frei werden müssen; im Momente der Ausscheidung zersetzt sich aber das SO_4 in SO_3 und O; letzteres wird frei, während SO_3, d. h. Schwefelsäureanhydrit im Entstehungsmomente (nach S. 89), sich mit einem Molekül Wasser zu Schwefelsäure verbindet, nach der Gleichung $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$. Diese Auffassungsweise hat Manches für sich, da sie mit den Zersetzungen von Salzen, wie später gezeigt werden wird, im Einklang steht.

Die Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom in 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas bietet Gelegenheit, einige Versuche, welche früher S. 82 in Betreff der Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgas erwähnt sind, nachzuholen; es sind dies die Wirkungen des Knallgases.

Versuch. Durch den Kork, welcher ein mit weiter Oeffnung ver-

sehenes Glasgefäss luftdicht verschliesst, stecke man zwei Kupferdrähte, an deren Enden zwei Platinplatten angebracht sind; ausserdem stecke man durch eine dritte Durchbohrung des Korkes eine Glasröhre, deren eines Ende nur an den oberen Theil des Gefässes reicht, während das andere Ende nach unten umgebogen ist; das Gefäss fülle man soweit mit verdünnter Schwefelsäure, dass die Platinplatten eintauchen, und mit den Kupferdrähten bringe man eine galvanische aus wenigstens zwei Elementen bestehende Batterie in Verbindung, so dass die Platinplatten die Elektroden derselben werden. Sobald die galvanische Kette geschlossen ist, beginnt sogleich die Entwickelung eines Gasgemenges von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff. Wenn man die äussere Oeffnung der gebogenen Gasleitungsröhre unter Seifenwasser hält, so bilden sich grosse Blasen, gefüllt mit Knallgas; entfernt man jetzt das Seifenwassergefäss von der Gasleitungsröhre und nähert man den Seifenblasen einen brennenden Körper, so explodirt das Gasgemenge mit heftigem Knall. Man muss sich hierbei sehr hüten, die Seifenblasen zu entzünden, während das Gefäss noch mit dem Gasentwickelungsapparate in Verbindung steht, da sich sonst die Entzündung in den letzteren verpflanzen würde. Ersetzt man die gebogene Röhre durch eine gerade aufsteigende Röhre, so kann man durch dieselbe leicht eine Thierblase mit Knallgas füllen und diese, nachdem sie von dem Apparate entfernt ist, durch Anzünden explodiren lassen. — Eine elektrische Pistole (mit starker Wandung und nicht allzugross), mit Hülfe des aufsteigenden Gasleitungsrohres von oben nach unten mit Knallgas gefüllt, explodirt mit bedeutend heftigerem Knalle, als wenn sie mit Wasserstoff und atmosphärischer Luft geladen wäre.

Fig. 12.



Zu bemerken bleibt noch, dass der Sauerstoff, welcher sich durch Einwirkung des galvanischen Stromes aus dem Wasser ausscheidet, zum Theil als Ozon, einer besondern Modification des Sauerstoffs von intensiv oxydirender Wirkung, erscheint.

Versuch. Füllt man den Zersetzungsapparat anstatt mit Wasser mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich am elektronegativen Pole Wasserstoff, und am elektropositiven — vorausgesetzt dass das Polende aus Platin oder Graphit besteht — Chlor ab, dessen Vorhandensein dadurch erkannt wird, dass ein mit Lackmus gefärbtes Papier durch das Gas gebleicht wird. Die Zersetzungsgleichung ist in ihrem Endresultate $HCl = H + Cl$, oder in Molekularformel: $2HCl = H_2 + Cl_2$; im Grunde genommen findet aber Umtausch der Bestandtheile gleichartiger

Moleküle statt, ganz ähnlich wie dies in Betreff des Wassers gezeigt worden ist, so dass eine fortgesetzte Wechselwirkung nach der Gleichung $HCl + HCl + \cdots + HCl + HCl = H + ClH + \cdots + ClH + Cl$ stattfindet.

Versuch. Taucht man die beiden aus Platin bestehenden Elektroden einer galvanischen Kette in eine concentrirte Lösung von Kupfersulfat, so scheidet sich an der negativen Elektrode Kupfer ab, während an der positiven Elektrode Sauerstoff erscheint, so dass scheinbar das Kupfersulfat zuerst in Kupferoxyd und Schwefelsäureanhydrit zersetzt wird, und hierauf das Kupferoxyd in Kupfer und Sauerstoff zerfällt, das Schwefelsäureanhydrit aber mit Wasser sich sogleich zu Schwefelsäure verbindet. Andererseits ist hingegen auch die Auffassung zulässig, dass sich die einzelnen Moleküle von Kupfersulfat, $CuSO_4$ in ihrer Reihenfolge in $Cu + SO_4$ zersetzen; hiernach müsste an der negativen Elektrode metallisches Kupfer und an der positiven Elektrode SO_4 frei werden; dieses letztere zersetzt sich aber im Momente der Ausscheidung in $SO_3 + O$; während nun der Sauerstoff frei wird, verbindet sich das Schwefelsäureanhydrit mit Wasser zu Schwefelsäure. Der Unterschied der ersteren und der letzteren Auffassung beruht wesentlich darin, dass nach der ersteren sowohl am negativen als auch am positiven Pole Schwefelsäure ausgeschieden werden müsste, während nach der letzteren Auffassung die Schwefelsäure nur am positiven Pole erscheinen würde. An welchen Stellen die Schwefelsäure wirklich auftritt, wird der folgende Versuch lehren.

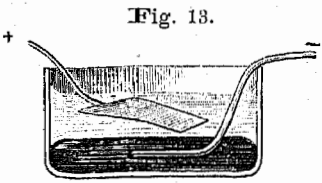
Versuch. Man fülle eine U förmig gebogene Röhre mit einer Lösung von Natriumsulfat, Na_2SO_4, nachdem dieselbe durch schwach angesäuerte Lackmustinctur violett gefärbt ist, und tauche in den oberen Theil der Flüssigkeit eines jeden Schenkels eine Elektrode einer galvanischen Kette. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit am positiven Pole roth, und am negativen Pole blau gefärbt werden. Diese Färbung weist darauf hin, dass am positiven Pole eine Säure, am negativen dagegen nicht eine Säure, sondern im Gegentheil eine Basis, im Besondern ein Alkali frei geworden sein muss. Das Erscheinen der alkalischen Reaction am negativen Pole ist dadurch zu erklären, dass das ausgeschiedene Natrium im Ausscheidungsmomente sich mit Wasser zersetzt nach der Gleichung $Na + H_2O = NaHO + H$, so dass also in Wirklichkeit am negativen Pole Wasserstoff und am positiven Pole Sauerstoff auftritt. Kehrt man die Pole um, so wird nach einiger Zeit die rothe Flüssigkeit in dem einen Schenkel blau und die blaue Flüssigkeit in dem anderen Schenkel roth gefärbt.

Versuch. Schmilzt man in einer Uförmig gebogenen Glasröhre Silberchlorid, $AgCl$, oder Bleichlorid (welche beide noch vor der Glühhitze schmelzen) und taucht in die geschmolzene Masse die aus Platindrähten (besser aus Graphit) bestehenden Elektroden einer galvanischen Kette ein, so erscheint am negativen Pole Metall, und am positiven freies Chlor,

dessen Vorhandensein sowohl durch den Geruch, als auch durch die bleichende Wirkung wahrgenommen werden kann. Das Endresultat der Wechselwirkung der Molekülreihe wird durch die Gleichungen $2\,AgCl = 2\,Ag + 2\,Cl$ und $2\,PbCl_2 = 2\,Pb + 4\,Cl$ ausgedrückt.

Versuch. In ein Glasgefäss giesse man etwas Quecksilber und darüber eine höchst concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd; in letzteres tauche man die aus einer Platinplatte bestehende positive Elektrode, während man in das Quecksilber den Platindraht der positiven Elektrode taucht, jedoch mit einer Vorkehrung, dass der Platindraht nicht von dem Kaliumhydroxyd berührt wird; auf diese Weise bildet das Quecksilber die negative Elektrode. Sobald man nun den Strom einer aus ungefähr 6 bis 10 Bunsen'schen Elementen bestehenden Kette durch diese Zersetzungszelle hindurchleitet, zersetzen sich die Moleküle des Kaliumhydroxyds zwischen den beiden Elektroden, so dass sich an der positiven Elektrode (also im Kaliumhydroxyd) Sauerstoff, und an der negativen Elektrode, also dem Quecksilber, Kalium ausscheidet. Letzteres bildet mit dem Quecksilber ein Amalgam, welches durch Destillation in seine Bestandtheile zerfällt. Der bei der galvanischen Zersetzung des Kaliumhydroxyds stattfindende Austausch zwischen den Bestandtheilen der gleichartigen Moleküle des Kaliumhydroxyds findet nach der Formel $K_2H_2O_2 + K_2H_2O_2 + \ldots K_2H_2O_2 + K_2H_2O_2 = 2\,K + H_2O_2K_2 + H_2O_2 \ldots K_2 + H_2O_2K_2 + H_2O_2$ statt; das am positiven Pole freiwerdende H_2O_2 (Wasserstoffsuperoxyd) zerlegt sich im Entstehungsmomente in $H_2O + O$; während das Wasser in der Lösung bleibt, wird der Sauerstoff frei.

Fig. 13.



Versuch. Wenn man in ein Glasgefäss, am besten eine U förmige Röhre, Quecksilber und eine concentrirte Lösung von Ammoniumchlorid giesst, und hierauf die negative aus Platin oder Eisen bestehende Elektrode in die Salzlösung möglichst dicht bis an das Quecksilber eintaucht, die positive Elektrode aber mit dem Quecksilber in Berührung bringt, so scheidet sich am positiven Pole Chlor ab, während am negativen Pole das Quecksilber zu einem dicken Brei anschwillt, welcher als Ammoniumamalgam betrachtet werden kann. Der Umtausch zwischen den Bestandtheilen der verschiedenen Moleküle Ammoniumchlorid erfolgt, wenn man Chlorammonium als Am Cl bezeichnet, in folgender Weise: $Am_2\,Cl_2 + Am_2Cl_2 + \cdots + Am_2Cl_2 + Am_2Cl_2 = Am_2 + Cl_2Am_2 + Cl_2 \cdots Am_2 + Cl_2Am_2 + Cl_2$.

Sobald das Ammoniumamalgam aus dem Bereiche des galvanischen Stromes kommt, zerlegt es sich sogleich in Ammoniak und Wasserstoff, so dass $2\,Am\,(= 2\,H_4N) = 2\,NH_3 + 2\,H$ wird.

Versuch. Taucht man die beiden Elektroden einer galvanischen Kette in eine Lösung von Ammoniumchlorid, ohne Vermittelung von

Quecksilber, so erscheint am positiven Pole Chlor, am negativen Ammoniak und Wasserstoff, so dass also die Zersetzung des Ammoniums in Ammoniak und Wasserstoff ($NH_4 = NH_3 + H$) schon während der Einwirkung des galvanischen Stromes stattfindet. Zu bemerken ist überdies noch, dass bei der Zersetzung der in Wasser aufgelösten Chloride, vornehmlich wenn die Lösungen verdünnt sind, am positiven Pole nicht Chlor, sondern Sauerstoff erscheint. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, dass das am positiven Pole freiwerdende Chlor im Entstehungsmoment mit dem Wasser in Wechselwirkung tritt und dadurch Chlorwasserstoff und Sauerstoff erzeugt; letzterer wird dann frei, während Chlorwasserstoff sich in dem Wasser auflöst und, sobald die beiden Pole nicht weit von einander entfernt sind, mit dem am negativen Pole sich ausscheidenden Ammoniak wieder Ammoniumchlorid bildet. Die hierbei stattfindenden secundären Reactionen sind $H_2O + 2Cl = H_2Cl_2 + O$ und $H_3N + HCl = (H_4N)Cl$.

Versuch. Wenn man einen porösen Thoncylinder, oder einen Glascylinder, welcher unten durch Thierblase geschlossen ist, mit verdünnter Schwefelsäure füllt und das Gefäss in ein anderes setzt, in welchem sich eine concentrirte Lösung von Kupfersulfat, $CuSO_4$, befindet, und wenn man sodann die positive Elektrode einer galvanischen Kette in die Schwefelsäure, die negative in das Kupfersulfat taucht, so erhält man an der positiven Elektrode Sauerstoff und an der negativen Kupfer; vertauscht man hierauf die Elektroden, so erhält man an der positiven Elektrode Sauerstoff und an der negativen Wasserstoff. Es findet also hiernach nicht allein zwischen den gleichartigen Molekülen der Schwefelsäure und denen des Kupfersulfats, sondern auch zwischen den ungleichartigen Molekülen von Schwefelsäure und Kupfersulfat Wechselwirkung statt; die galvanische Zersetzung würde dann für beide Fälle durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$1)\ SO_4H_2 + SO_4H_2 + \ldots SO_4H_2 + SO_4H_2 + SO_4Cu + SO_4Cu + \ldots SO_4Cu + SO_4Cu$$

$$= \overset{+}{|}(O + SO_3) + H_2SO_4 + H_2 \ldots SO_4 + H_2SO_4 + H_2SO_4 + CuSO_4 + Cu \ldots SO_4 + CuSO_4 + Cu \overset{-}{|}$$

$$2)\ H_2SO_4 + H_2SO_4 + \ldots H_2SO_4 + H_2SO_4 + CuSO_4 + CuSO_4 + \ldots CuSO_4 + CuSO_4$$

$$= \overset{-}{|} H_2 + SO_4H_2 + SO_4 \ldots H_2 + SO_4H_2 + SO_4Cu + SO_4Cu + SO_4 \ldots Cu + SO_4Cu + (SO_3 + O) \overset{+}{|}$$

Versuch. Leitet man einen galvanischen Strom durch vier hinter einander befindliche Zersetzungszellen, von denen die eine mit verdünnter Schwefelsäure, die zweite mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, die dritte mit geschmolzenem Silberchlorid, die vierte mit einer concentrirten

wässerigen Lösung von Kupfersulfat gefüllt ist, so scheiden sich in der ersten Zelle Wasserstoff und Sauerstoff, in der zweiten Wasserstoff und Chlor, in der dritten Silber und Chlor und in der vierten Kupfer und Sauerstoff ab, und zwar stehen die Gewichtsmengen dieser Stoffe, welche während derselben Zeit ausgeschieden werden, in dem Verhältniss ihrer gleichwerthigen Atomgewichte; d. h. in dem Verhältniss von 2 H : O : 2 Cl : 2 Ag : Cu = 2 Gewthln. Wasserstoff zu 16 Gewthln. Sauerstoff zu 71 Gewthln. Chlor zu 216 Gewthln. Silber zu 63·4 Gewthln. Kupfer.

Die Wirkungen des galvanischen Stromes sind für die Geschichte der Chemie von ungemeiner Bedeutung gewesen, insofern es im Jahre 1807 vermittelst einer Säule von 100 Elementen Davy zuerst gelang, das Kalium aus seinen Verbindungen auszuscheiden, worauf sodann in rascher Folge die Entdeckungen der Metalle der übrigen Alkalien, alkalischen Erden und Erden folgten. Im Allgemeinen ist über die Zersetzungen der Körper durch den galvanischen Strom Folgendes zu bemerken: 1) die zu zersetzenden Körper dürfen nicht gasförmig und nicht fest sein, sondern flüssig durch Wärme oder aufgelöst; wenn festes Kaliumhydroxyd durch den galvanischen Strom zersetzt werden kann, so ist das doch nur scheinbar, da nicht die festen Theile, sondern die zwischen denselben befindliche Lösung zersetzt wird; 2) zersetzbar durch den galvanischen Strom sind die Säuren, die Basen, die Salze und viele Sulfide; ferner sind zersetzbar die Metalloxyde im geschmolzenen Zustande, nicht aber die Anhydrite der Säuren; 3) die Zersetzung der Salze ergiebt durchschnittlich am negativen Pole Metall, am positiven Chlor, Brom u. s. w., Schwefel, Sauerstoff; die Zersetzung der Basen ergiebt Metall und Sauerstoff; 4) secundäre Zersetzungen sind namentlich die Zersetzung des Wassers durch die unedelen Metalle am negativen Pole, wodurch Wasserstoff frei wird, und die Zersetzung einiger leicht reducirbaren Säuren, z. B. Chromsäure und Salpetersäure durch Wasserstoff, wodurch Wasser, Chromhydroxyd oder Stickstoffsuperoxyd gebildet wird; die unedleren Metalle lassen sich daher durchschnittlich leichter aus den geschmolzenen Chloriden, als aus den wässerigen Lösungen der Salze ausscheiden.

2. Austausch der Atome gleichartiger Moleküle zwischen den Polen galvanischer Ströme mit gleichzeitiger chemischer Einwirkung der Substanz der Elektroden.

Versuch. Leitet man den Strom einer galvanischen Kette, deren Elektroden nicht aus Platin oder Kohle, sondern aus einem unedleren

Metalle, z. B. Kupfer, bestehen, in verdünnte Schwefelsäure, so wird am negativen Pole, gerade als ob die Elektrode aus Platin bestände, Wasserstoff ausgeschieden, aber an dem positiven entsteht kein Sauerstoff, sondern Kupfersulfat, welches sich durch Verbindung der Atomgruppe SO_4 mit dem Metalle der Elektrode bildet, und in dem Wasser sich auflöst. Der gesammte hierbei stattfindende combinirte Process wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\bar{Cu} + H_2SO_4 + H_2SO_4 \ldots + H_2SO_4 + H_2SO_4 + \overset{+}{Cu}$$
$$= \bar{Cu} + H_2 + SO_4H_2 + SO_4 \ldots H_2 + SO_4H_2 + SO_4Cu \overset{+}{|}$$

Nachdem sich das an der positiven Elektrode entstehende Kupfersulfat allmählich mit der Flüssigkeit gemischt und sich bis zur negativen Elektrode verbreitet hat, tritt die Ausscheidung von Kupfer anstatt des Wasserstoffs ein, entsprechend dem folgenden Versuche.

Versuch. Wenn man den Strom einer galvanischen Kette durch eine Lösung von Kupfersulfat leitet, so betheiligen sich, sobald die Elektroden aus Kupfer bestehen, diese bei der Zersetzung, indem sich am negativen Pole Kupfer ausscheidet und am positiven Pole durch Verbindung der Atomgruppe SO_4 mit dem Kupfer der Elektrode Kupfersulfat gebildet wird:

$$\bar{Cu} + CuSO_4 + CuSO_4 \ldots + CuSO_4 + CuSO_4 + \overset{+}{Cu}$$
$$= \bar{Cu} + Cu + SO_4Cu + SO_4 \ldots Cu + SO_4Cu + SO_4Cu \overset{+}{|}$$

Es scheidet sich also an der negativen Elektrode in einer gewissen Zeit soviel Kupfer aus, als von der positiven Elektrode weggenommen wird; diese Gleichheit der Gewichtsmengen lässt sich leicht durch Wägung feststellen. Auf diese Weise bleibt die Menge des in der Auflösung enthaltenen Kupfersulfats fortwährend ungeändert.

Diese Wechselwirkung der Atome gleichartiger Moleküle zwischen den Polen galvanischer Ströme mit gleichzeitiger chemischer Einwirkung der Substanz der Elektroden wendet man technisch an, um Metalle mit anderen Metallen zu überziehen, also zu vergolden, versilbern, verkupfern u. s. w. Der mit Metall zu überziehende Gegenstand muss hierbei eine vollständig metallische Oberfläche besitzen — was am besten durch Behandlung mit Natronlauge, Bürsten und durch Abwaschen mit destillirtem Wasser geschieht — und die negative Elektrode einer nicht zu starken galvanischen Kette bilden. Als positive Elektrode wendet man am zweckmässigsten ein Blech desselben Metalles an, mit welchem man das Metall der negativen Elektrode überziehen will. Als Flüssigkeit der Zersetzungszelle muss ein Salz desjenigen Metalles, welches den Ueberzug bilden soll, angewandt werden; jedoch ist die Qualität des Salzes nicht gleichgültig, sobald es auf Festhaften, Gleichmässigkeit und Schönheit des Ueberzugs ankommt. Zum Vergolden wendet man zweck-

mässig eine Lösung von Kaliumgoldcyanid, $KCy, AuCy_3$, an; als negative Elektrode wirken am besten neusilberne, silberne oder kupferne Gegenstände; als positive Elektrode dient dann ein Stück Gold; eiserne Gegenstände werden zweckmässig vor der Vergoldung verkupfert. Zum Versilbern benutzt man als Zersetzungsflüssigkeit meist eine Lösung von Kaliumsilbercyanid, $KCy, AgCy$, als negative Elektrode am zweckmässigsten Gegenstände von Kupfer, Bronze, Messing, Roh- und Stabeisen, als positive Elektrode, um die Flüssigkeit unverändert zu erhalten, ein Silberstück; Gegenstände von Zinn, Zink oder Stahl werden vor der Versilberung verkupfert. Zum Verkupfern wendet man meist das Kupfersalz einer organischen Säure an, nämlich Kupfernatriumtartrat (weinsaures Kupferoxyd-Natriumoxyd). Zum Verzinken dient zweckmässig Zinksulfat; Eisen, welches mit Zink überzogen ist, führt auch den Namen galvanisirtes Eisen. Um Gegenstände mit Eisen zu überziehen, zu verstählen, wendet man meist eine Lösung von Ferrosulfat und Ammoniumchlorid an.

Da nicht allein die Metalle, sondern auch einzelne andere Körper, namentlich Graphit, sehr gute Leiter der Elektricität sind und da bei der galvanischen Zersetzung wesentlich die Oberfläche der Körper in Betracht kommt, so kann man als Elektroden auch Körper anwenden, welche an und für sich nicht Leiter der Elektricität sind, sobald man nur dafür sorgt, dass ihre Oberfläche einen feinen Ueberzug von Graphit hat, und dass dieser Ueberzug mit den Poldrähten in leitender Verbindung steht. Handelt es sich z. B. darum, das Gepräge einer Münze genau nachzubilden, so formt man zunächst einen Abdruck in irgend einer der genannten Substanzen, die sogenannte Matrize, welche, da sie die erhabenen Theile des ursprünglichen Gegenstandes vertieft enthält und umgekehrt, ein negatives Bild darstellt; hierauf überzieht man diese Matrize mit sehr feinem Graphit und bringt sie als negative Elektrode eines sehr schwachen Stromes in die Zersetzungszelle, welche Kupfersulfat enthält; nachdem der Strom längere Zeit, bis auf mehrere Tage gewirkt hat, ist der Ueberzug meist so dicht und dick, dass er sich mit Leichtigkeit von der Matrize abnehmen lässt. Dieses Verfahren durch galvanische Ströme Nachbildungen von Gegenständen aus Kupfer zu gewinnen, führt den Namen Galvanoplastik. Eine Abänderung dieses Verfahrens wird sogleich erwähnt werden.

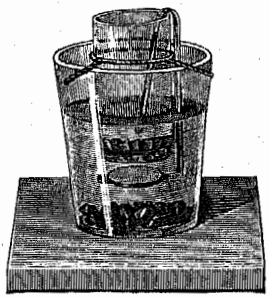
Versuch. Einen Glascylinder, welcher unten mit Thierblase verschlossen ist, oder ein poröses Thongefäss hänge man in einen unten geschlossenen Glascylinder, und fülle den ersteren mit verdünnter Schwefelsäure, letzteren mit einer concentrirten Lösung von Kupfersulfat, hierauf tauche man in die verdünnte Schwefelsäure eine Zinkplatte, und in das Kupfersulfat eine Kupferplatte und bringe beide Platten in metallische Berührung. Der galvanische Strom, welcher durch diese Vorrichtung hervorgerufen wird, ist stark genug, um eine Zersetzung der Flüssigkeiten zu bewirken; an der Kupferplatte scheidet sich Kupfer ab, während die

Zinkplatte sich allmählich auflöst. Der hierdurch veranlasste Vorgang wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\bar{Cu} + CuSO_4 + CuSO_4 + \ldots CuSO_4 + H_2SO_4 + \ldots H_2SO_4 + \overset{+}{Zn}$$
$$= \bar{Cu} + Cu + SO_4Cu + SO_4 \ldots Cu + SO_4H_2 + SO_4 \ldots H_2 + SO_4Zn \uparrow$$

Das an der negativen Elektrode sich ausscheidende Kupfer setzt sich als zusammenhängendes Blech ab. Man kann daher diese Vorrichtung zu galvanoplastischen Zwecken anwenden, wenn man an die Stelle der Kupferplatte eine Matrize setzt, deren Oberfläche aus einem elektronegativen Leiter, z B. aus einer dünnen Schicht von Graphit, besteht.

Fig. 14.



Versuch. Einen Silberdraht und einen Kupferdraht oder zwei Streifen von diesen Metallen bringe man an dem einen Ende vermittelst einer Klemmschraube in metallische Berührung, während man die beiden anderen Enden von einander getrennt in ein Gefäss taucht, welches mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat gefüllt ist. Alsbald zeigt sich an beiden Metallen ein Ansatz von kleinen Silberkrystallen; bald darauf aber nimmt die Abscheidung an der Silberplatte zu, während sich die Ausscheidung an der Kupferplatte nicht mehr vergrössert. Diese Ausscheidung von Silber an der Silberplatte findet ihre Erklärung durch die Wirkung des galvanischen Stromes, welcher durch die Berührung von Kupfer und Silber hervorgerufen wird; da Silber die negative Elektrode bildet, so scheidet sich an derselben das Metall ab, während die positive Elektrode, das Kupfer, sich in Kupfernitrat verwandelt und in die Lösung übergeht. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$2\bar{Ag} + Ag_2N_2O_6 + Ag_2N_2O_6 \ldots + Ag_2N_2O_6 + Ag_2N_2O_6 + \overset{+}{Cu}$$
$$= 2\bar{Ag} + 2Ag + N_2O_6Ag_2 + N_2O_6 \ldots Ag_2 + N_2O_6Ag_2 + N_2O_6Cu \uparrow$$

Dass sich im Anfange nicht allein an dem Silber, sondern auch an dem Kupfer Silber ausscheidet, wird durch den nachfolgenden Versuch erklärt werden.

3. Chemische Wechselwirkung von Metallen und Salzen und darauf folgender Austausch der Atome gleichartiger Moleküle zwischen den Polen galvanischer Ströme.

Versuch. Auf einer Glasplatte breite man einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Silbernitrat in eine Fläche aus, lege in die Mitte dieser Flüssigkeit ein kleines Stückchen Kupfer oder Zink und bedecke die Flüssigkeit, um rasche Verdampfung zu verhindern, mit einer Glocke oder einem anderen hohlen Gefässe: alsbald bildet sich um das Metallstück herum ein Kranz von kleinen Silberkrystallen, welcher sich allmählich zu einer ausgebreiteten Silbervegetation ausbildet. Es finden hierbei offenbar zwei Vorgänge statt: zunächst der rein chemische, in welchem das Kupfer als unedeleres Metall, d. h. als dasjenige, welches das grössere Bestreben hat Salze zu bilden, seine Stelle mit dem edelen Metalle Silber austauscht, nach der Gleichung $Cu + Ag_2N_2O_6$ ($= Cu + 2\,AgNO_3$) $= 2\,Ag + CuN_2O_6$; die hierdurch ausgeschiedene Schicht Silber setzt sich hierbei genau an die Stelle des aufgelösten Kupfers und steht also mit dem übrig bleibenden Kupfer in metallischer Berührung; in Folge dessen entsteht ein galvanischer Strom, dessen positive Elektrode das Kupfer, und dessen negative Elektrode die zuerst ausgeschiedenen Silbermoleküle sind; dieser Strom zersetzt die Lösung des Silbernitrats, so dass an der negativen Elektrode, den Silberkrystallen, sich neue Silberkrystalle ausscheiden, während das Kupfer sich in Kupfernitrat verwandelt. Durch diese nachfolgende galvanische Zersetzung wird die Erscheinung erklärt, dass sich das Silber zum Theil in ziemlich grosser Entfernung von dem Kupferstückchen ausscheidet.

Versuch. In ein Glasgefäss, an dessen Boden sich eine kleine Menge Quecksilber befindet, giesse man eine verdünnte Lösung von Silbernitrat; sogleich beginnt ein chemischer Process, durch welchen die das Quecksilber berührenden Silbernitratmoleküle mit dem Quecksilber in Wechselwirkung treten, so dass Quecksilber und Silber ihre Stellen austauschen, nach der Gleichung $(2\,AgNO_3 + 2\,Hg) = Ag_2N_2O_6 + Hg_2 = Hg_2N_2O_6 + Ag_2$, d. h. Silbernitrat und Quecksilber sich in Quecksilbernitrat (Mercuronitrat) und Silber zersetzen. Sogleich darauf wird durch das ausgeschiedene Silber und das übrige Quecksilber in dem Silbernitrat ein galvanischer Strom hervorgerufen, durch welchen das letztere Salz veranlasst wird, sich so zu zersetzen, dass das Silber sich an der elektronegativen Elektrode (dem Silber) ausscheidet, während die Atomgruppe NO_3 oder N_2O_6 sich mit dem freigewordenen Quecksilber zu Mercuronitrat verbindet. Gleichzeitig verbindet sich aber das ausgeschiedene Silber mit einem Theile des Quecksilbers zu Silberamalgam, welches unter Umständen lange, nadelförmige Krystalle bildet.

Versuch. Wenn man in eine Lösung eines Kupfersalzes, z. B. Kupfersulfat (Kupfervitriol), ein Stück Eisen oder Zink (nicht aber etwa Silber) steckt, so scheidet sich Kupfer aus, während in dem Verhältniss der Atomgewichte Zink oder Eisen zu Zinksulfat oder Ferrosulfat aufgelöst wird: $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$. An dem Eisen erscheint das Kupfer meist dicht und mit den ihm eigenthümlichen Eigenschaften; durch Zink wird hingegen das Kupfer meist als dunkeles Pulver ausgeschieden, und zwar ebenfalls nicht unmittelbar an denjenigen Stellen, von welchen das unedelere Metall aufgelöst wird, sondern im Laufe des Processes weiter und weiter entfernt, eine Erscheinung, die wiederum einen Beweis für die Wirkung eines galvanischen Processes liefert. Die Ausscheidung von Kupfer aus seinen Lösungen durch Eisen kann in der analytischen Chemie als Beweis für das Vorhandensein von Kupfer in Salzlösungen benutzt werden.

Versuch. Man bereite sich eine Lösung eines Bleisalzes, z. B. Bleinitrat, PbN_2O_6 (oder von dem organischen Salze Bleiacetat, essigsaurem Bleioxyd), giesse sie in einen Glascylinder und stecke vermittelst eines in den Kork gemachten Einschnittes ein Zinkblech in die Flüssigkeit: sogleich erscheint an dem Zink ein Ansatz von kleinen Bleikrystallen, welche sich nach einigen Stunden zu einer baumförmigen aus Krystallblättern bestehenden sehr lockeren Masse, dem sogenannten Bleibaum, ausbilden; am Ende des Processes besteht die Flüssigkeit nicht mehr aus Bleisalz, sondern aus dem entsprechenden Zinksalz, und das Gewicht, um welches sich das Zinkblech vermindert hat, verhält sich zu dem Gewichte des ausgeschiedenen Bleies, wie die Atomgewichte dieser Metalle zu einander.

Versuch. Wenn man in die Lösung eines Quecksilbersalzes ein Stück Kupfer legt, so überzieht sich das letztere mit einer Schicht von kleinen Quecksilbertröpfchen, während das Kupfer sich allmählich auflöst. Wie in den vorhergehenden Versuchen tritt zunächst das Kupfer mit dem Quecksilbersalz, z. B. Quecksilberchlorid, in rein chemische Wechselwirkung, so dass $HgCl_2 + Cu = CuCl_2 + Hg$ wird; sobald aber dicht an dem Kupfer die ersten Moleküle Quecksilber ausgeschieden sind, veranlasst die metallische Berührung des Quecksilbers mit dem Kupfer einen galvanischen Strom, welcher die Moleküle des aufgelösten Quecksilberchlorids veranlasst, ihre Bestandtheile unter einander auszutauschen.

Die Versuche in Betreff der Ausscheidung der Metalle aus ihren Salzen durch Metalle könnten noch vervielfältigt werden sowohl durch Anwendung anderer Salze desselben Metalles, als auch durch Abänderung der ausscheidenden und der auszuscheidenden Metalle. Bei dieser Vervielfältigung der Versuche ist aber ebensowohl auf das positive wie auf das negative Resultat zu achten. Blei kann man aus seinen Salzen ausscheiden durch Zink, nicht aber durch Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold; Kupfer kann man aus seinen Salzen ausscheiden durch Eisen oder Zink, nicht aber durch Quecksilber, Silber oder Gold; Quecksilber lässt sich aus-

scheiden durch Kupfer, Blei, Zink, nicht aber durch Silber oder Gold; Silber lässt sich ausscheiden durch Quecksilber und die genannten unedelen Metalle, nicht aber durch Gold; Gold lässt sich durch alle vorhergenannten Metalle ausscheiden. Man sieht leicht, dass die Reihe der Metalle, welche durch einander aus ihren Salzen ausgeschieden werden, mit der elektrischen Spannungsreihe gleichbedeutend ist; die Stellung eines Metalls in dieser Reihe ist aber nicht eine allgemeingültige, sondern richtet sich namentlich auch nach dem feuchten Leiter, d. h. der Natur des zu zersetzenden Salzes; so macht z. B. Eisen eine Ausnahme in Betreff von Silbernitrat, in welchem es sich (namentlich Gusseisen) völlig passiv verhält.

B. Einfacher Austausch der Atome einfacher Körper mit gleichwerthigen Bestandtheilen zusammengesetzter Körper unter Ausscheidung einfacher Körper.

4. Austausch von Metallen mit den Metallen von Sulfiden und Salzen.

Da die edeleren Metalle nach den vorhergehenden Versuchen durch die unedeleren beim Beginn des Vorganges durch rein chemische Anziehung, ohne Mitwirkung galvanischer Ströme aus ihren Lösungen ausgeschieden werden, so liegt der Gedanke nicht fern, dass man durch innige Mischung eines Sulfids oder Salzes mit einem Metalle, welches unedler oder elektropositiver ist als das in der Verbindung enthaltene, unter geeigneten Umständen einen Austausch der Metalle erzielen kann.

Versuch. In eine Probirröhre schütte man ein Gemisch von Zinnober (Quecksilbersulfid), HgS, und Eisenfeile in dem Gewichtsverhältnisse ihrer Atomgewichte, also $200 + 32 : 56$, schütte auf das Gemisch noch eine Schicht von Eisenfeile (damit die Dämpfe des Quecksilbersulfids jedenfalls mit Eisen in Berührung kommen) und erhitze die Röhre von oben nach unten bis zum Glühen: an dem kalten Theile der Röhre wird sich Quecksilber ansetzen, während in dem unteren Theile Eisensulfid zurückbleibt, nach der Gleichung $HgS + Fe = FeS + Hg$; den Beweis für die Bildung des letzteren Körper kann man dadurch führen, dass beim Uebergiessen desselben mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure Schwefelwasserstoff sich bemerkbar macht.

Versuch. In einen irdenen Tiegel schütte man ein Gemisch von Bleisulfid (Bleiglanz), PbS, und Eisenfeile in dem Verhältniss ihrer Atomgewichte

also von 207 + 32 zu 56, der Glühhitze aus, und giesse den Inhalt des Tiegels, sobald derselbe geschmolzen ist, aus: es werden zwei verschiedene Körper zu unterscheiden sein, nämlich metallisches Blei und Eisensulfid:

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Versuch. Ein feines mit Wasser, oder besser mit Salzsäure angefeuchtetes Pulver von Silberchlorid, AgS, reibe man längere Zeit hintereinander mit Eisenfeile oder in einer eisernen Schale: der Erfolg wird sein, dass die Mischung sich in metallisches Silber und Ferrochlorid umgewandelt hat.

Versuch. Trockenes Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, oder Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6, schichte man in einem Tiegel mit Scheibchen von Natrium zusammen, füge noch eine Schicht Natriumchlorid hinzu und setze das Gemenge der Glühhitze aus; indem das Natrium verdampft, durchdringt es die Chloride und zersetzt sich mit denselben durch Umtausch in Natriumchlorid und Magnesium resp. Aluminium, welches in kleinen Kügelchen erscheint. Die Umtauschprocesse gehen nach den Gleichungen $MgCl_2 + 2Na = 2NaCl + Mg$ und $Al_2Cl_6 + 6Na = 6NaCl + 2Al$ vor sich. In neuerer Zeit wendet man anstatt des Magnesiumchlorids, das in dem Salzbergwerke Stassfurth vorkommende Mineral Carnallit, $KCl, MgCl_2, 6H_2O$, und anstatt des Aluminiumchlorids den namentlich in Grönland vorkommenden Kryolith, Natriumaluminiumfluorid, $6NaFl, Al_2Fl_6$, an; die für diese Umtauschprocesse geltenden Gleichungen sind:

$$KCl, MgCl_2, 6H_2O + 2Na = KCl + 2NaCl + 6H_2O + Mg,$$

und

$$6NaFl, Al_2Fl_6 + 6Na = 12NaFl + 2Al.$$

Die Zahl der Metalle, welche man zur Ausscheidung anderer Metalle aus ihren Verbindungen in der Glühhitze, anwenden kann ist sehr beschränkt, da leicht das ausscheidende Metall mit dem ausgeschiedenen, sowie auch die gegebene Verbindung mit der entstehenden zusammenschmilzt, und daher der Process allmählich zum Stillstand gebracht wird. Wollte man z. B. Kupfersulfid mit Zink glühen in der Erwartung, dass sich Zinksulfid und Kupfer bilden sollte, so würde man sich insofern täuschen, als das im ersten Momente ausgeschiedene Kupfer mit dem übrigen Zink sich legiren und statt Kupfer ein messingähnliches Product erzeugen würde; ebenso würde am Schluss des Processes nicht Zinksulfid, sondern ein Gemenge von Zink- und Kupfersulfid übrig bleiben. Da Eisen sich schwierig legirt, so kann dies noch am häufigsten zu solchen Metallausscheidungen Anwendung finden.

oxyduloxyd durch Wasserstoff zersetzt wird. — Die Erklärung dieses scheinbaren Wiederspruches wird später folgen.

Im Allgemeinen ist über die Wechselwirkung des Wassers mit den Metallen zu bemerken, dass alle Metalle mit Ausnahme der edelen (Gold, Platin, Silber, Quecksilber u. a.) das Wasser bei mehr oder minder hoher Temperatur zersetzen, so dass Wasserstoff und ein Metalloxyd, oder, sobald die Wechselwirkung bei niederer Temperatur stattfindet, ein Metallhydroxyd entsteht. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Wasser durch Kalium und Natrium zersetzt; die Metalle der alkalischen Erden, nämlich Calcium, Baryum und Strontium sowie Magnesium und Mangan, bedürfen zu ihrer Wirkung Temperaturen bis zu 100°, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Zink, Zinn, Kadmium u. a. der Rothglühhitze, Kupfer, Blei Wismuth der Weissglühhitze.

6. Austausch von Metallen mit dem Wasserstoff der Basen.

Versuch. Aluminium löst sich in einer Lösung von Kaliumhydroxyd unter Entwickelung von Wasserstoff auf und bildet eine salzähnliche Verbindung, welche man als Kaliumaluminat bezeichnet. Diese Wechselwirkung wird durch die Gleichung $H_6 Al_2 O_6 + 2 K = H_4 K_2 Al_2 O_6 + 2 H$ ausgedrückt. Fasst man $H_6 Al_2 O_6$ als Säure auf, so würde $H_4 K_2 Al_2 O_6$ ein saures Salz sein, da nicht sämmtlicher typischer Wasserstoff durch ein Metall ersetzt ist.

Versuch. Zink löst sich in einer Lösung von Kaliumhydroxyd langsam auf unter Entwickelung von Wasserstoffgas und bildet eine salzartige Lösung, in welcher das Zink den elektronegativen Bestandtheil bildet. Man kann die Gasentwickelung sehr beschleunigen, wenn man in die Flüssigkeit in Berührung mit Zink ein Stück Eisen legt; hierdurch entsteht zwischen Zink und Eisen ein galvanischer Strom, in welchem Eisen stark elektronegativ ist, so dass der Wasserstoff des Wassers am Eisen erscheint, während der Sauerstoff sich mit der positiven Elektrode, dem Zink, zu Zinkoxyd verbindet, welches, gleichsam wie das Anhydrit einer Sauerstoffsäure, mit der Basis Kaliumhydroxyd, unter Ausscheidung von Wasser Zinkoxydkali bildet.

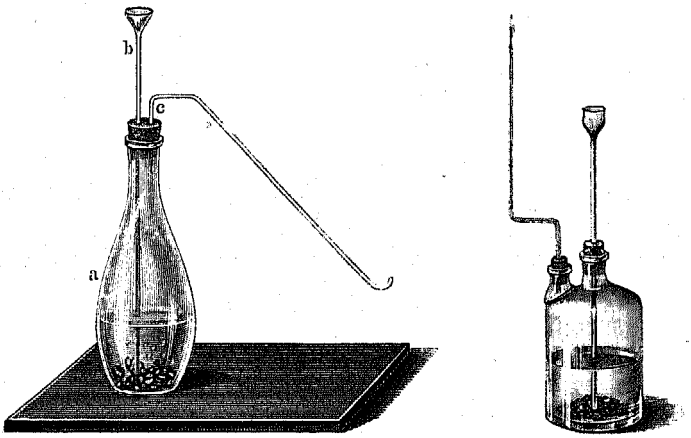
Im Allgemeinen sind die Fälle, in welchen Metalle mit dem Wasserstoff von Basen sich austauschen, selten, da nur wenige Basen gegen positivere Metalle den Charakter von Säuren zeigen.

7. Austausch von Metallen mit dem Wasserstoff der Säuren.

Man kann die Säuren, wie S. 27 erwähnt ist, definiren als Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff zum Theil oder ganz durch ein Metall ersetzt werden kann. Versuche, welche diese Definition begründen, sind schon früher ausgeführt worden.

Versuch. In eine zweihalsige oder mit einem doppeltdurchbohrten Korke versehene einhalsige Flasche bringe man unten Streifen von Zink-

Fig. 17.



blech und fülle darauf die Flasche zum Theil mit Wasser; durch die eine Durchbohrung stecke man einen Trichter, welcher bis nahe an den Boden der Flasche reicht, und durch die andere ein Gasleitungsrohr, welches den oberen Theil der Flasche mit der äusseren Luft oder mit Apparaten in Verbindung setzt. Giesst man hierauf durch den Trichter eine kleine Menge Schwefelsäure, so beginnt sogleich Gasentwickelung, und zwar ist das Gas Wasserstoffgas. Wenn man, nachdem die Gasentwickelung beendigt ist, die Flüssigkeit abgiesst, sie filtrirt, hierauf durch Erhitzen concentrirt und dann bei gewöhnlicher Temperatur abdampft, so erhält man wasserhelle Krystalle von Zinksulfat (schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol) mit 7 Molekülen Krystallwasser, $ZnSO_4$, $7H_2O$. Die Wechselwirkung von Zink mit Schwefelsäure ist nach der Gleichung $Zn + H_2SO_4 = 2H + ZnSO_4$ vor sich gegangen. Bezeichnet man die Schwefelsäure nach Analogie der Salze als Wasserstoffsulfat, so hat sich Zink + Wasser-

stoffsulfat in Wasserstoff und Zinksulfat umgesetzt, und zwar haben sich die beiden Stoffe Zink und Wasserstoff im Verhältniss ihrer Atomgewichte mit Berücksichtigung ihrer Werthigkeit umgetauscht, so dass zwei neue Körper von beziehungsweise derselben Constitution wie die ursprünglich gegebenen entstanden sind. Unter den obwaltenden Umständen hat das Zink zu der Atomgruppe SO_4 grössere Verwandtschaft gezeigt als der Wasserstoff zu SO_4, und es ist daher der Austausch des Zinks mit dem Wasserstoff erfolgt.

Versuch. Steckt man ein Stück Zink in concentrirte kalte Schwefelsäure, so erfolgt momentane Gasentwickelung, sogleich darauf aber findet durchaus keine Wechselwirkung zwischen Schwefelsäure mehr statt. Fügt man jetzt etwas Wasser hinzu, so geht die Entwickelung von Wasserstoffgas rasch vor sich, während das Zink sich auflöst. Es ist also neben der Schwefelsäure auch die Gegenwart von Wasser eine Bedingung für den erörterten chemischen Process; wahrscheinlich spielt das Wasser hier nur die Rolle des Lösungswassers, indem es durch Lösung des gebildeten Zinksulfats der Schwefelsäure stets eine neue Zinkfläche darbietet; fehlt dagegen das Wasser, so bildet sich nach dem ersten Angriffe sogleich über dem Zink eine dünne Schicht von Zinksulfat, welche das darunter befindliche Zink vor weiterer Einwirkung der Schwefelsäure schützt.

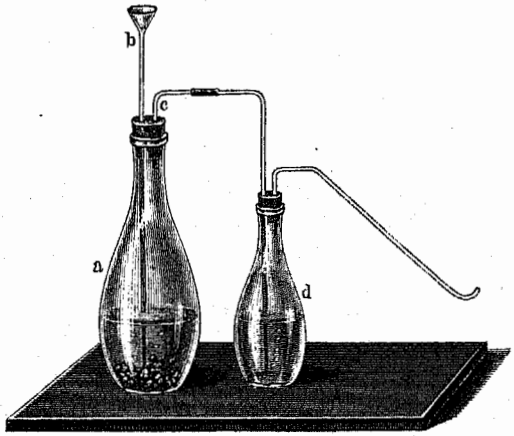
Versuch. Uebergiesst man ein Stück Zink in einer Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure und überlässt man die beiden Körper bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, bis die Flüssigkeit sich vollständig durch Ausscheidung des Gases geklärt hat, so kann man eine lebhafte Wechselwirkung dadurch hervorrufen, dass man sie bis zum Sieden erhitzt. Es findet dabei lebhafte Gasentwickelung statt; das aus der Röhre austretende Gas ist aber kein Wasserstoffgas, da es sich durch einen brennenden Körper in der Luft nicht entzünden lässt, sondern Schwefligsäureanhydrit, was man durch die bleichende Wirkung, die es auf ein Stück angefeuchtetes Lackmuspapier ausübt, und durch den stechenden Geruch nachweisen kann. Es findet also bei höherer Temperatur nicht ein einfacher Austausch von Zink und Wasserstoff statt, sondern es tritt ausserdem eine tiefer eingreifende Zersetzung der Schwefelsäure ein. Die Erklärung dieses Processes wird daher erst später erfolgen.

Versuch. Behandelt man Eisen in derselben Weise wie in den vorhergehenden Versuchen das Zink, mit Schwefelsäure, so finden im Allgemeinen dieselben Erscheinungen statt: bei der Wechselwirkung von Eisen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Wasserstoff und Ferrosulfat, bei der Berührung von Eisen mit kalter concentrirter Schwefelsäure tritt nur momentane Wirkung ein, und bei der Einwirkung von Eisen auf siedende concentrirte Schwefelsäure scheidet sich Schwefligsäureanhydrit aus. — Der chemische Process, welcher durch Wechselwirkung von Eisen

mit verdünnter Schwefelsäure vor sich geht, wird durch die Gleichung $Fe + H_2SO_4 = 2H + FeSO_4$ ausgedrückt. Das hierbei entstehende Wasserstoffgas zeigt einen übelen Geruch, welcher durch geringe Beimengung von anderen Gasen entsteht; letztere werden dadurch gebildet, dass der Kohlenstoffgehalt des gewöhnlichen Eisens im Ausscheidungsmomente auf den Wasserstoff einwirkt; lässt man das hierdurch verunreinigte Wasserstoffgas durch eine Röhre gehen, welche grob gestossene Holzkohle enthält, so werden die übelriechenden Gase in den Poren der Kohle festgehalten. — Durch Abdampfen der Flüssigkeit, welche nach der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Eisen zurückbleibt, und Abkühlen erhält man blaugrüne Krystalle von siebenfach gewässertem Ferrosulfat (Eisenvitriol), $FeSO_4, 7H_2O$.

Versuch. Uebergiesst man in einer offenen Schale Zink mit Salzsäure (Chlorwasserstoff), HCl, so tritt sogleich eine lebhafte Gasent-

Fig. 18.



wickelung ein, während das Zink sich auflöst. Da das entstehende Gas durch einen brennenden Spahn entzündet wird, so giebt es sich als Wasserstoffgas zu erkennen; die übrig bleibende Flüssigkeit ist eine Lösung von Zinkchlorid in Wasser. Will man die Wechselwirkung von Zink und Salzsäure zur Darstellung von Wasserstoff anwenden, so kann man genau so verfahren, wie bei der Darstellung des Wasserstoffs durch Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure; jedoch ist es zweckmässig, das entweichende Gas, um es von dem beigemengten leicht verdampfenden Chlorwasserstoff zu reinigen, durch einen Waschapparat, welcher aus einer mit Kalkmilch oder Kalilauge halb gefüllten Flasche besteht, wie Fig. 18 zeigt, streichen zu lassen. — Die in der Zersetzungsflasche zurückbleibende farblose Flüssigkeit ist eine verdünnte wässerige

Lösung von Zinkchlorid, $ZnCl_2$; durch Abdampfen bis zur Syrupdicke und Abkühlen erhält man kleine octaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $ZnCl_2, H_2O$.

Die Wechselwirkung des Zinks mit Salzsäure wird durch die Gleichung $Zn + H_2Cl_2 = 2H + ZnCl_2$ ausgedrückt. Durch Umtausch des zweiwerthigen Zinks mit den beiden Atomen des einwerthigen Wasserstoffs haben sich Körper von bezüglich gleicher Constitution gebildet, nämlich (sobald man Salzsäure als Wasserstoffchlorid bezeichnet) Wasserstoff und Zinkchlorid aus Zink und Wasserstoffchlorid. Zugleich ist zu bemerken, dass ebenso wie bei der Einwirkung von Zink auf Schwefelsäure sich ein Salz bildet, auch aus der Wechselwirkung von Zink auf Salzsäure ein Salz hervorgeht.

Versuch. Eisen und Salzsäure treten, ähnlich wie Zink- und Salzsäure, in kräftige Wechselwirkung, so dass sich, entsprechend der Gleichung $Fe + H_2Cl_2 = 2H + FeCl_2$, Wasserstoffgas und Ferrochlorid (Eisenchlorür) bildet. Dampft man die Lösung bei abgehaltenem Luftzutritt ein (da durch den Sauerstoff der Luft das Ferrosalz leicht in Ferrisalz umgewandelt wird) und kühlt ab, so erhält man blass grünblaue Krystalle von vierfach gewässertem Ferrochlorid, $FeCl_2, 4H_2O$, welche an feuchter Luft rasch zerfliessen. Also auch in diesem Falle ist Salzbildung das Resultat der Wechselwirkung eines Metalles mit einer Säure.

Versuch. Zink löst sich in gewöhnlicher Phosphorsäure unter Wasserstoffentwickelung zu einer Flüssigkeit auf, welche beim Abdampfen eine gummiähnliche Masse bildet und in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glas schmilzt; diese Masse ist Zinkphosphat von der Zusammensetzung $H_4ZnP_2O_8$.

Versuch. Wässerige Phosphorsäure löst das Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von saurem Ferrophosphat auf. — Im Ganzen genommen bietet die Auflösung der Metalle von Phosphorsäure Schwierigkeiten, da mit Ausnahme der Salze der Alkalimetalle und der sauren Salze die Phosphate im Wasser unlöslich sind.

Die bisher in Betreff des Verhaltens von metallischem Zink und Eisen gegen Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure angestellten Versuche geben Veranlassung, den Schluss zu bilden, dass die Metalle auf die Säure so einwirken, dass Wasserstoff und ein Salz entsteht. Soll dieser Schluss aber ein chemisches Gesetz sein, so muss dasselbe auf alle Metalle und auf alle Säuren Anwendung finden.

Versuch. Uebergiesst man Kupfer mit kalter concentrirter Schwefelsäure, so findet keine Einwirkung statt; wird die Säure verdünnt, so ist ebenfalls keine Einwirkung zu merken. Erst nach längerer Zeit bemerkt man die Bildung von Kupfersulfat, indem aus der Luft Sauerstoff aufgenommen wird. Bei höherer Temperatur bildet sich ebenfalls Kupfer-

sulfat, aber es tritt, wie bei Einwirkung von Zink oder Eisen auf siedende concentrirte Schwefelsäure, Zerzetzung der Schwefelsäure ein. — Auch Salzsäure löst das Kupfer ohne Zutritt von Sauerstoff nicht auf. Ebensowenig wie Kupfer, lösen sich Blei, Quecksilber, Silber, Gold und Platin in wässeriger kalter Schwefelsäure, oder in Salzsäure und Phosphorsäure unter Entwickelung von Wasserstoff auf; dagegen treten diese genannten leichten Metalle und ausserdem Mangan, Nickel, Kobalt, Kadmium und Zinn, wie Eisen und Zink mit den genannten, wässerigen, kalten Säuren in Wechselwirkung, so dass Wasserstoff und ein Salz gebildet wird.

Versuch. Wenn Zink oder Eisen oder Kupfer mit Salpetersäure behandelt werden, so tritt schnell eine heftige Einwirkung ein, die sich durch Auflösung des Metalles und durch Entwickelung eines Gases kundgiebt. Aus der Lösung erhält man nach dem Abdampfen ein Salz, Kupfernitrat; das Gas ist aber nicht Wasserstoffgas, sondern Stickoxydgas, NO. Der Wasserstoff der Salpetersäure ist also beim Eintritt des Metalles zwar ausgeschieden, hat sich aber im Moment der Ausscheidung mit dem Sauerstoff eines Theils der Salpetersäure zu Wasser verbunden, und hat dadurch diese letztere zu Stickoxydgas reducirt. Die Einwirkung der Salpetersäure ebenso wie einiger anderen Säuren auf Metalle gehört daher nicht zu den Wechselwirkungen durch einfachen Austausch der Metalle mit dem Wasserstoff der Säure, sondern zu denjenigen Processen, in denen dieser Austausch von anderen Zersetzungen und Verbindungen begleitet ist.

Wenn sich der Austausch von Metall mit dem Wasserstoff der Säuren nicht allgemein auf alle Metalle und nicht allgemein auf alle Säuren bezieht, so weisen doch die bisher angestellten Versuche auf das Gesetz hin, dass Metalle und Säuren durch Wechselwirkung Salze zu bilden suchen.

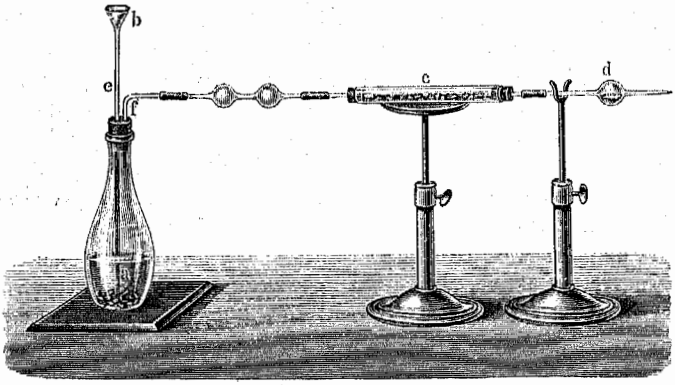
8. Austausch von Wasserstoff mit den Metallen der Oxyde.

Dass Wasserstoffgas bei höherer Temperatur eine grosse Verwandtschaft zu Sauerstoff hat, ist schon S. 79 bei Gelegenheit der Erörterung der Verbindungsprocesse gezeigt worden; es ist daher zu vermuthen, dass das Wasserstoffgas in höherer Temperatur auch den Sauerstoffverbindungen, insbesondere den Metalloxyden, den Sauerstoff entziehen kann, um sich mit demselben zu Wasser zu verbinden, während das Metall der Metalloxyde frei werden würde.

Versuch. Einen Wasserstoff-Entwickelungsapparat verbinde man mit einer Chlorcalciumröhre, um das Gas von Wasserdampf zu reinigen,

und bringe hiermit eine Kugelröhre in Verbindung, in welcher man Kupferoxyd vermittelst einer Lampe erhitzt. Sobald man das trockne

Fig. 19.



Wasserstoffgas über das glühende Kupferoxyd leitet, verwandelt sich dieses in metallisches Kupfer, während das hierdurch gebildete Wasser durch die zu einer Spitze ausgezogene Röhre entweicht; das Vorhandensein der Wasserdämpfe kann durch eine vor die Spitze gehaltene kalte Glaskugel oder Glasröhre nachgewiesen werden. Der hierbei stattfindende chemische Process wird durch die Gleichung $CuO + 2H = H_2O + Cu$ ausgedrückt.

Versuch. Statt des Kupferoxyds bringe man in die Kugel der Kugelröhre des vorigen Versuchs etwas Eisenoxyd und verfahre wie vorher. Sobald die Temperatur nicht zu hoch steigt, verwandelt sich das Eisenoxyd in ein sehr feines poröses Pulver von metallischem Eisen, welches beim Herausschütten das Sauerstoffgas der atmosphärischen Luft in seinen Poren verdichtet und hierdurch einen so hohen Hitzegrad erreicht, dass es sich mit demselben unter Erglühen wiederum zu Eisenoxyd verbindet. Wenn die Hitze, welche auf die Kugel wirkt, etwas hoch ist, so backen die Eisentheilchen zusammen und sind dann nicht mehr fähig, den Sauerstoff der Luft in den Poren zu verdichten und sich mit demselben zu Eisenoxyd zu verbinden. Der bei der Desoxydation des Eisenoxyds durch Wasserstoff stattfindende chemische Process wird durch die Formel $Fe_2O_3 + 6H = 3H_2O + 2Fe$ dargestellt.

Ebenso wie Eisenoxyd, Fe_2O_3, wird auch Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4, durch Wasserstoffgas in der Glühhitze reducirt und zwar genau bei derselben Temperatur, bei welcher nach S. 138 das Eisen durch Wasser in Eisenoxyduloxyd umgewandelt wird. Derartige Vorgänge, welche man mit dem Namen reciproke Affinität bezeichnet, scheinen sich zu

widersprechen, insofern der eine ausspricht, dass in der bestimmten Glühhitze das Eisen eine grössere Affinität zum Sauerstoff hat, als der Wasserstoff, und der andere, dass bei derselben Glühhitze umgekehrt der Wasserstoff eine grössere Affinität zum Sauerstoff besitzt, als das Eisen. Dieser Widerspruch lässt sich vielleicht dadurch lösen, dass in dem einen Falle eine grössere Menge Wasserdampf, in dem anderen Falle eine grössere Menge Wasserstoff vorhanden ist, und dass durch Adhäsion in dem ersten Falle der Wasserstoff, in dem zweiten Falle der Wasserdampf mit fortgeführt wird.

Im Allgemeinen ist über das Verhalten des Wasserstoffs zu den Metalloxyden in der Glühhitze zu bemerken, dass die Alkalien, die alkalischen Erden und die Thonerde durch Wasserstoff nicht reducirt werden, dagegen einige andere, wie z. B. das Manganoxyd, nur auf niedere Oxydationsstufen, und dass die Oxyde von Eisen, Zinn, Zink, Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer und andere vollständig zu Metall reducirt werden.

9. Austausch von Kohlenstoff (und Kohlenoxydgas) mit den Metallen der Oxyde.

Dass der Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht mit Sauerstoff verbindet, dagegen bei höherer Temperatur Kohlensäureanhydrit, CO_2, bildet, ist unter den Verbindungsprocessen (S. 77) gezeigt worden. Es würde nun, um die Grösse der Verwandtschaft des Kohlenstoffs mit der Grösse der Verwandtschaft der Metalle zu Sauerstoff vergleichen zu können, die Frage zu stellen sein, ob der Kohlenstoff fähig ist den Metalloxyden den Sauerstoff zu nehmen und sich mit demselben zu Kohlensäureanhydrit oder Kohlenoxydgas zu verbinden.

Versuch. Eine kleine Menge Quecksilberoxyd mische man mit Kohlenpulver und erhitze sie in einer Probirröhre: an dem kälteren Theile der Röhre bildet sich ein Spiegel von Quecksilber, während ein glimmender Spahn, in die Röhre gehalten, verlischt; es ist also nicht, wie dies beim Erhitzen von reinem Quecksilberoxyd der Fall sein würde, Sauerstoff frei geworden, sonderen es hat sich Kohlensäureanhydrit gebildet. Die Wechselwirkung der Kohle mit dem Quecksilberoxyd ist nach der Gleichung $Hg_2O_2 + C = CO_2 + 2Hg$ vor sich gegangen. Der Austausch des vierwerthigen Atoms Kohlenstoff mit den beiden Atomen des zweiwerthigen Quecksilbers ist in diesem Falle sehr einfach zu erklären, da nach S. 99 Quecksilberoxyd schon für sich erhitzt in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt, und ferner Kohlenstoff mit Sauerstoff erhitzt nach S. 77 Kohlensäureanhydrit giebt; es besteht also der Austauschprocess aus zwei auf einander folgenden Processen, nämlich dem Zersetzungsprocess $2HgO = 2Hg + 2O$ und dem Verbindungsprocess $2O + C = CO_2$.

Versuch. Eine kleine Höhlung, welche man in ein Stück Kohle gemacht hat, fülle man mit Bleioxyd und versetze die Ränder der Höhlung durch die Löthrohrflamme in Glühhitze; das Bleioxyd schmilzt und verwandelt sich durch Einwirkung der Kohle, welche sich mit dem Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrit verbindet, in Kügelchen von metallischem Blei, während das Kohlensäureanhydrit entweicht. Der chemische Austausch von Kohle und Blei erfolgt hierbei nach der Gleichung:

$$(2\,PbO + C) = Pb_2O_2 + C = CO_2 + 2\,Pb.$$

Versuch. In grösserem Maassstabe kann derselbe chemische Austausch von Kohle und Blei in folgender Weise gezeigt werden: Man bereite sich ein Gemisch von gestossener Kohle und Bleioxyd im Verhältniss von C zu 2 PbO, also von 12 Gewthln. Kohle zu 446 Gewthln. Bleioxyd, oder 1 Gewthl. Kohle zu 37 Gewthln. Bleioxyd, und glühe es in einem irdenen Tiegel; sobald das Aufschäumen der Masse aufgehört hat, nehme man den Tiegel aus dem Feuer; nach dem Erkalten des Tiegels besteht der Inhalt aus einer porösen Masse, die wesentlich kleine Kügelchen von Blei enthält. — Um das Zusammenschmelzen der Bleikügelchen zu veranlassen, ist es zweckmässig, sogleich vor Eintritt der Zersetzung der Masse etwas Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat zuzusetzen, durch welches die kleinen Theilchen Kohle oder Bleioxyd aufgenommen und die Bleikügelchen veranlasst werden sich zu einer zusammenhängenden Masse zu vereinigen.

Versuch. Ein Gemenge von Kupferoxyd und Kohle in dem Verhältniss von 2 CuO zu C, d. h. von 126·8 zu 12 (ein Ueberschuss von Kohle ist weniger schädlich als nützlich), und etwas Natriumcarbonat setze man in einem Tiegel einer heftigen Glühhitze aus und giesse nach einiger Zeit den Inhalt während des Glühens aus: das Kupferoxyd wird in metallisches Kupfer umgewandelt sein. Die Wechselwirkung zwischen Kupferoxyd und Kohle hat nach der Gleichung $2\,CuO + C = CO_2 + Cu$ stattgefunden.

Versuch. Zinkoxyd mische man mit Kohle und glühe das Gemisch in einem grossen Tiegel, so dass nur ein Theil desselben gefüllt ist; beim Herausnehmen des Tiegels wird man bemerken, dass der obere Theil desselben mit weissem Zinkoxyd beschlagen ist. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der Aufeinanderfolge von zwei verschiedenen Processen: 1) die Wechselwirkung zwischen Zinkoxyd und Kohle, welche als Resultat Kohlensäureanhydrit und Zink ergiebt, nach der Gleichung $Zn_2O_2 + C = CO_2 + 2\,Zn$; und 2) die darauf folgende Verbindung der freigewordenen Zinkdämpfe mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft, in Folge dessen aus Zink und Sauerstoff Zinkoxyd wird, nach der Gleichung $2\,Zn + 2\,O = 2\,ZnO$.

Es ist klar, dass man diesen letzten Verbindungsprocess verhindern kann, wenn man der atmosphärischen Luft den Zutritt verschliesst. Man braucht daher nur die Reduction des Zinks in geschlossenen Retorten vor-

zunehmen, so dass die entweichenden Zinkdämpfe sich in dem Halse derselben zu flüssigem Zink verdichten müssen. Solche thönerne kastenartig geformte Retorten heissen Muffeln; sie werden zur technischen Ausscheidung des Zinks aus den zinkoxydhaltigen Erzen angewandt. Die Temperatur, welche das Zinkoxyd mit Kohle zu seiner Reduction bedarf, ist die starke Rothglühhitze; da bei dieser Temperatur das Kohlensäureanhydrit sich mit Kohle zu Kohlenoxydgas verbindet ($CO_2 + C = C_2O_2 = 2CO$), so findet im Anfange des Reductionsprocesses stets eine Verbindung des gebildeten Kohlensäureanhydrits mit Kohle zu Kohlenoxydgas statt; es wird daher bei Ueberschuss von Kohle, d. h. sobald auf 2 Mol. Zinkoxyd (162 Gewthle.) 2 Atome Kohlenstoff (24 Gewthle.) oder mehr vorhanden sind, als Endresultat Kohlenoxydgas und nicht Kohlensäureanhydrit erscheinen, in Folge der aufeinanderfolgenden Processe 1) $Zn_2O_2 + C = CO_2 + 2Zn$, 2) $CO_2 + C = 2CO$, so dass das Endresultat durch die Gleichung $Zn_2O_2 + C_2 = 2Zn + 2CO$ zusammengefasst werden kann; ist dagegen im Verhältniss von 2 Atomen Kohlenstoff mehr als 2 Mol. Zinkoxyd vorhanden, also z. B. 4 Mol., so tritt das ausgeschiedene Kohlenoxydgas, indem es gleichsam die Rolle eines zweiwerthigen Atomes spielt, noch in Wechselwirkung mit den beiden letzten Molekülen Zinkoxyd und giebt dann durch Austausch Zink und Kohlensäureanhydrit; dieser letzte Process wird durch die Gleichung $Zn_2O_2 + C_2O_2 = 2Zn + 2CO_2$ ausgedrückt. Sobald nur die Endresultate berücksichtigt werden, lassen sich die beiden chemischen Processe durch folgende Gleichungen ausdrücken:

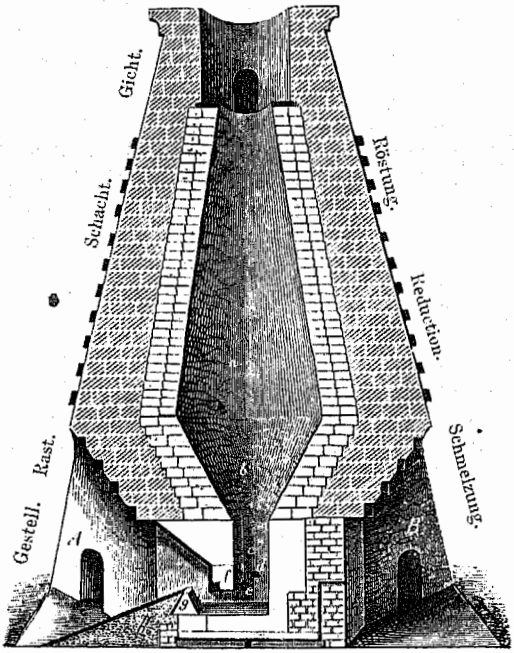
bei grösserer Menge von Kohle $Zn_2O_2 + 2C = 2CO + 2Zn$,
bei geringerer Menge von Kohle $Zn_2O_2 + C = CO_2 + 2Zn$.

Versuch. In einen irdenen Tiegel schütte man ein Gemenge von Zinkoxyd und Kohle in dem Verhältniss von ZnO zu C, auf dieses eine Schicht von Kupferfeile und darüber eine Schicht von Kohle und erhitze den Tiegel in einem Ofen bis zur lebhaften Glühhitze. Durch die Wechselwirkung von Zinkoxyd und Kohle wird Zink frei, welches als Dampf nach oben steigt, hierdurch mit dem glühenden Kupfer in Berührung kommt und von demselben aufgenommen wird; man erhält also eine Legirung von Kupfer und Zink als Endresultat. Von den verschiedenen Messingarten besteht das gewöhnliche aus 71·5 Proc. Kupfer und 28·5 Proc. Zink. Soll auf die soeben beschriebene Weise aus metallischem Kupfer und Zinkoxyd ein Messing von der angegebenen Zusammensetzung gebildet werden und zwar z. B. 100 g, so hat man zu berechnen, wie viel Zinkoxyd man mit Kohle behandeln muss, um 28·5 g Zink zu erhalten; die Proportion $Zn : ZnO = 28·5 : x$ giebt als Resultat 35·5 g Zinkoxyd. Ein Stück Kupfer, z. B. eine Kupfermünze, lässt sich, auch ohne die Form zu verändern, in Messig verwandeln, wenn man Zinkdämpfe, während es sich in einer gewissen Glühhitze befindet, daran streichen lässt, also wenn man über das Gemenge von Zinkoxyd und Kohle eine Schicht Kohle an-

bringt, in diese letztere das Kupferstück legt und den Tiegel glüht. — Da man durch dieses Verfahren Messing darstellen kann, ohne metallisches Zink anzuwenden, so kann man sich nicht verwundern, dass die alten Griechen und Römer das Messing kannten, während das Zink erst im vorigen Jahrhundert als Metall erkannt wurde, und erst seit dem Anfange dieses Jahrhunderts in allgemeinen Gebrauch kam. Man dachte sich die Verwandlung von Kupfer in Messing durch Behandlung mit Galmei (Zinkcarbonat), als ob Galmei (lateinisch Cadmia) ein weisser Farbstoff sei, der die Eigenschaft habe Kupfer in der Glühhitze gelb zu färben.

Versuch. Eisenoxyd mische man mit Kohle in dem Verhältniss von Fe_2O_3 zu 3 C, und glühe das Gemisch in einem bedeckten Tiegel mög-

Fig. 20.



lichst stark: man erhält metallisches Eisen als Rückstand, während Kohlenoxydgas entweicht. Das metallische Eisen giebt sich durch die Reaction auf verdünnte Schwefelsäure, aus welcher es Wasserstoff entwickelt, kund.

Der Hochofenprocess oder derjenige Hüttenprocess, durch welchen Eisen aus den Eisenerzen, namentlich aus Eisenoxyd gewonnen wird, gründet sich auf das Streben des Kohlenoxydgases sich durch Aufnahme

von mehr Sauerstoff in Kohlensäureanhydrit zu verwandeln. Der Hochofen ist ein Schachtofen von 10 bis 30, durchschnittlich 14 Meter Höhe, dessen Einrichtung im Allgemeinen aus Figur 20 (a. v. S.) zu ersehen ist. Der innere Theil hat die Gestalt von zwei mit ihren Basen aufeinanderstehenden abgestumpften Kegeln, von denen der obere höhere Kegel, *a*, der Schacht, der untere kürzere, *b*, die Rast genannt wird, die obere Oeffnung des Schachts, durch welche die Erze und die Kohlen eingeführt werden, heisst die Gicht. Unterhalb der Rast befindet sich ein engerer Raum, das Gestell *c*, auf dessen Boden, dem Herde *d*, sich das geschmolzene Eisen und darüber die geschmolzene Schlacke ansammelt; letztere fliesst von dem oberen Theile des Herdes fortwährend ab, während das Eisen durch eine untere Oeffnung von Zeit zu Zeit abgelassen wird. In demselben Verhältnisse, in welchem Eisen und Schlacke durch den Herd, und die gasförmigen Verbrennungsproducte durch die Gicht oder besondere Canäle heraustreten, sinkt der Inhalt des Ofens nach unten und wird durch die Gicht durch neues Material ersetzt. Dieses Material besteht aus den Eisenerzen — wesentlich Eisenoxyd — und besonderen Zuschlägen, welche als Flussmittel dienen und mit dem Eisenerz zusammen die Beschickung genannt werden, und ausserdem dem Brennmaterial, meist Koaks. Dieses Material wird schichtenweise und nicht feingepulvert, sonderen in grösseren Stücken, um Luftdurchgang zu gestatten, eingetragen. Die zur Verbrennung der Kohlen nöthige meist noch erhitzte Luft wird durch eine Gebläsevorrichtung bei *d* in das Gestell getrieben. Die Zuschläge bestehen je nach den erdigen Verunreinigungen der Eisenerze aus Substanzen, welche mit den letzteren leichtflüssige Silicate bilden; da diese Verunreinigungen vornehmlich aus sehr schwer schmelzbarem Quarz oder Thonsilicaten bestehen, so ist das Material der Zuschläge meist Kalk, und das Product ihrer Verbindung, die Schlacke, wesentlich Aluminium-Calciumsilicat. Die in dem Hochofen stattfindenden Vorgänge sind nun folgende: Die in dem unteren Theile des Ofens befindliche Kohle wird durch den Sauerstoff des Gebläses zu Kohlensäureanhydrit oxydirt, $C + 2O = CO_2$; indem dieses letztere emporsteigt, streicht es durch die darüber befindlichen Kohlenschichten, nimmt aus ihnen neuen Kohlenstoff auf und verwandelt sich in Kohlenoxydgas, $CO_2 + C = 2CO$. Dieses Kohlenoxydgas tritt dann weiter oben mit dem glühenden Eisenoxyd in Wechselwirkung, und bewirkt nun an den einzelnen Stücken, von aussen nach innen, die Reduction, so dass aus Eisenoxyd und Kohlenoxydgas Kohlensäureanhydrit und metallisches Eisen wird: $3CO + Fe_2O_3 = 2Fe + 3CO_2$. Während nun das reducirte, aber noch nicht geschmolzene Eisen mit dem Quarz, Kalk u. s. w. in den unteren Theil der Rast hinabsinkt, wird das Eisen geschmolzen und die erdigen Bestandtheile vereinigen sich unter Schmelzung zur Schlacke. In dieser Weise geht der Process, indem durch die Gicht fortwährend neue Beschickung und Brennmaterial zugeführt wird, mehrere Jahre hintereinander fort. Die Kohle spielt bei diesem Processe, wie

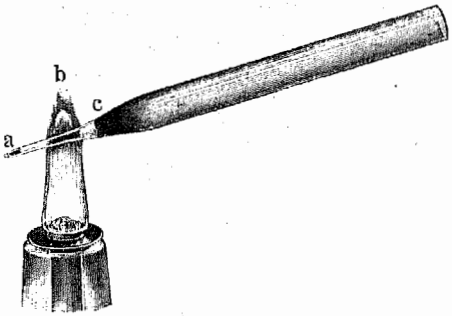
aus dem Vorhergehenden erhellt, zwei Rollen: 1) sie stellt durch ihre Verbindung mit Sauerstoff die für den Reductionsprocess erforderliche Wärme her, 2) sie erzeugt durch ihre Verbindung mit Kohlensäureanhydrit Kohlenoxydgas; dieses letztere ist das eigentliche Reductionsmittel. Das durch den Hochofenprocess gewonnene Eisen ist nicht reines Eisen, sondern wesentlich eine Verbindung von Eisen mit Kohle, sogenanntes Gusseisen. Es enthält noch ungefähr $3^1/_2$ bis $4^1/_2$ Proc. Kohlenstoff, ausserdem noch mehr oder weniger grosse Mengen von Silicium, Phosphor, Mangan u. a. Bei langsamer Abkühlung scheidet sich ein graphitähnliches Kohlenstoff-Eisen von der Zusammensetzung $Fe\,C_3$ aus dem Gusseisen aus. Jenachdem der Kohlenstoffgehalt mit der ganzen Eisenmasse gleichmässig verbunden ist, oder als Kohlenstoff-Eisen herauskrystallisirt ist, unterscheidet man weisses und graues Gusseisen. Letzteres verwandelt sich durch rasches Abkühlen in weisses. Das Gusseisen lässt sich nicht schweissen, schmilzt aber ziemlich leicht und ist von ziemlicher Härte; diejenigen Arten des weissen Gusseisens, welche besonders viel Kohlenstoff enthalten und grossblättrig krystallinisch sind, führen den Namen Spiegeleisen. — Der Stahl enthält 1 bis 2·3 Proc. Kohlenstoff, lässt sich schweissen und schmelzen, und erreicht durch rasches Abkühlen einen bedeutenden Härtegrad; wird harter Stahl erhitzt und langsam abgekühlt, so wird er weich, und zwar um desto weicher, je höher die Temperatur war, bis zu welcher er erhitzt wurde. Bis 215° an der Luft erhitzt läuft er strohgelb an, dann dunkelgelb und purpurfarben; bei 282° wird er violett, hierauf dunkelblau und sodann hellblau. Man kann daher aus der Farbe die Härte des angelassenen Stahls beurtheilen. Da der Kohlenstoffgehalt des Stahls zwischen dem des Gusseisens und des Stabeisens steht, so lässt sich aus dem Gusseisen durch Entziehen von Kohlenstoff, und aus dem Stabeisen durch Hinzufügen von Kohlenstoff Stahl erzeugen. Die Entziehung von Kohlenstoff wird dadurch ausgeführt, dass man das geschmolzene Gusseisen mit dem Sauerstoff der Luft, welcher sich mit dem Kohlenstoff verbindet, in Berührung bringt; die Zuführung von Kohlenstoff zu dem Schmiedeeisen geschieht durch langes Glühen von Stahlplatten mit Kohlenstoff, oder durch Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen mit kohlenstoffreichem Gusseisen. — Das Schmiedeeisen oder Stabeisen hat im geschmiedeten Zustande ein faseriges Gefüge; es lässt sich schweissen, aber erst in den höchsten Hitzegraden schmelzen. Es enthält noch bis $^1/_2$ Proc. Kohlenstoff. Je reiner es ist, desto weniger leicht wird es, sobald es nach dem Glühen rasch abgekühlt wird, härter und spröder.

Im Allgemeinen lässt sich über das Verhalten von Kohlenstoff oder Kohlenoxydgas zu den Metalloxyden als Regel aussprechen: dass alle Metalloxyde mit Ausnahme der alkalischen Erden und des Magnesiumoxyds durch Kohle oder Kohlenoxydgas bei mehr oder minder hohen Hitzegraden zu Metall reducirt werden.

10. Austausch von Kohlenstoff mit den elektropositiven Bestandtheilen der Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle.

Versuch. In die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens bringe man ein Körnchen von Arsenigsäureanhydrit und darüber ein Stückchen

Fig. 21.



Kohle; erhitzt man nun die Kohle zuerst zum Glühen und hierauf das Arsenigsäureanhydrit, so bildet sich an der kalten Stelle des Röhrchens ein schwarzer Arsenspiegel, indem die Kohle mit dem Arsen in Austausch tritt nach der Gleichung

$$(2\,As_2O_3) = As_4O_6 + 3\,C = C_3O_6 + 4\,As.$$

Diese Erscheinung ist in der gerichtlichen Medicin von Bedeutung als Beweis für das Vorhandensein von Arsenigsäureanhydrit.

Phosphorsäureanhydrit, mit Kohle heftig geglüht, zersetzt sich in Phosphor und Kohlensäureanhydrit:

$$P_2O_5 + 5\,C = 5\,CO + 2\,P.$$

Schwefligsäureanhydrit, durch eine mit Kohle gefüllte glühende Röhre geleitet, zersetzt sich mit der Kohle in Kohlensäureanhydrit und Schwefel:

$$SO_2 + C = CO_2 + S.$$

Schwefelsäureanhydrit zersetzt sich mit Kohle in der Glühhitze in Kohlensäureanhydrit und Schwefel:

$$2\,SO_3 + 3\,C = 3\,CO_2 + 2\,S.$$

Wenn Wasserdämpfe durch eine mit Kohle gefüllte glühende Röhre geleitet werden, so zersetzen sie sich, sobald die Temperatur hoch genug

ist, und die Berührung längere Zeit dauert, in Wasserstoff und Kohlenoxydgas:

$$H_2O + C = CO + 2H.$$

Es kann daher glühende Kohle durch Aufspritzen von Wasser veranlasst werden mit Flamme zu brennen.

11. Austausch von Chlor mit dem Sauerstoff des Wassers.

Versuch. Man stelle durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Mangansuperoxyd ($MnO_2 + H_4Cl_4 = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O$) Chlor dar und leite das Gas in kaltes Wasser, wovon 1 Vol. bei 11° nahezu 3 Vol. Chlorgas aufnimmt; mit diesem Chlorwasser fülle man einen kleinen Cylinder und stelle ihn mit der Oeffnung nach unten in Chlorwasser. So lange diese Flüssigkeit im Dunkeln steht, bleibt sie unverändert, wird sie aber dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so tritt das Chlor mit dem Sauerstoff des Wassers in Austausch, so dass nach einigen Tagen die Flüssigkeit statt des Chlors Chlorwasserstoffsäure enthält, und über dieser ein Gas, Sauerstoffgas sich ausgeschieden hat. Die Anwesenheit von Chlorwasserstoff kann man dadurch erkennen, dass blaues Lackmuspapier, in die Flüssigkeit getaucht, roth gefärbt wird, und die Anwesenheit von Sauerstoffgas wird dadurch bewiesen, dass ein hineingehaltener glimmender Spahn lebhaft brennt. Die oxydirende Wirkung von Chlor und Wasser zeigt sich, wie später erörtert werden wird, unter anderen auch darin, dass z. B. Ferrosalze durch Berührung mit Chlor in Ferrisalze umgewandelt werden. — Uebrigens ist bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dass umgekehrt ein Gemenge von Chlorwasserstoffgas und Sauerstoffgas durch wiederholt durchschlagende elektrische Funken in Wasser und Chlorgas zersetzt wird.

C. Einfache Wechselwirkung von Säuren, Basen und deren Anhydriten unter Bildung von Salzen und Ausscheidung von Wasser.

12. Wechselwirkung von Säuren mit Basen.

Die Begriffe von Säuren und von Basen sind schon früher bestimmt und durch Versuche erläutert worden: Säuren sind Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff zum Theil oder ganz durch ein positives Radical ersetzt werden kann; und Basen sind Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff zum Theil oder ganz durch ein negatives Radical ersetzt werden kann. Tritt

diese Ersetzung wirklich ein, so ist das Product ein Salz. Hieraus folgen die Definitionen: Salze entstehen aus Säuren dadurch, dass der Wasserstoff zum Theil oder ganz durch ein positives Radical ersetzt wird; und Salze entstehen aus Basen dadurch, dass der Wasserstoff zum Theil oder ganz durch ein negatives Radical ersetzt wird.

Versuch. Man füge zu einer Lösung von Kaliumhydroxyd soviel Salzsäure, dass die Flüssigkeit weder blaues Lackmuspapier roth, noch rothes blau färbt und dampfe die Flüssigkeit ein. Das Salz krystallisirt in Würfeln, welche leicht in Wasser löslich sind. Die Wechselwirkung des Kalis mit der Salzsäure ist als Umtausch des Wasserstoffs der Säure mit dem Metall der Basis aufzufassen:

$$KHO + HCl = HHO + KCl.$$

Versuch. Eine Lösung von Natriumhydroxyd mit Salzsäure behandelt zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie die des Kaliumhydroxyds; die Producte des Umtausches zwischen dem Natrium der Basis und dem Wasserstoff der Salzsäure sind Wasser und Natriumchlorid (Kochsalz):

$$NaHO + HCl = HHO + NaCl.$$

Versuch. Wässeriges Ammoniak lässt sich, wie S. 90 gezeigt ist, als Ammoniumhydroxyd auffassen, da $H_3N + H_2O = H_4NHO = AmHO$ ist. Setzt man zu wässerigem Ammoniak soviel Salzsäure bis die Flüssigkeit sich gegen Lackmus neutral verhält, und dampft hierauf bei gelinder Wärme ein, so erhält man eine aus kleinen Krystallen gebildete weisse Masse von Ammoniumchlorid (Salmiak):

$$AmHO + HCl = HHO + AmCl.$$

Versuch. Setzt man zu gelöschtem Kalk, Calciumhydroxyd, CaH_2O_2, so lange Salzsäure bis die Flüssigkeit neutral geworden ist, oder bis aller Kalk gelöst ist, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die bei vorsichtigem Abdampfen durchsichtige farblose Krystalle von Calciumchlorid mit 6 Mol. Krystallwasser giebt; die Krystalle ziehen mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an und zerfliessen damit; beim Auflösen im Wasser wird, wie überhaupt, wenn Körper aus dem festen Zustande in den flüssigen übergehen, starke Kälte erzeugt; so entsteht beim Vermischen der gestossenen Krystalle mit Schnee eine Kälte von — 48°. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und verwandeln sich noch unter der Glühhitze in eine poröse weisse Masse; wird die Hitze bis zur starken Rothgluth gesteigert, so schmilzt sie und erstarrt beim Abkühlen zu einer dichten durchscheinenden Masse, welche unter Erwärmung begierig Wasser aufnimmt; sie ist in dem Verhältniss von 4 zu 1 in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Man benutzt daher das geschmolzene Calciumchlorid, um Gase oder Flüssigkeiten zu entwässern. Im ersten Falle leitet man das Gas durch Glasröhren, welche mit Stücken

von Calciumchlorid gefüllt sind, im anderen Falle — wie dies z. B. zur Darstellung des wasserfreien Alkohols geschieht — setzt man zu der Flüssigkeit gepulvertes Calciumchlorid und destillirt; hierbei wird das Wasser zurückgehalten, während die entwässerte Flüssigkeit verdampft und sich in abgekühlten Röhren oder Vorlagen verdichtet. — Die Wechselwirkung zwischen Calciumhydroxyd und Salzsäure geht nach der Gleichung

$$Ca H_2 O_2 + H_2 Cl_2 = H_2 H_2 O_2 + Ca Cl_2 = (2 H_2 O + Ca Cl_2)$$

vor sich, indem das zweiwerthige Ca mit den beiden Wasserstoffatomen von zwei Molekülen Chlorwasserstoff in Austausch tritt.

Versuch. Man behandele Baryumhydroxyd, $Ba H_2 O_2$, mit Salzsäure bis zur Neutralisation. Es entsteht hierdurch Baryumchlorid und Wasser nach der Gleichung

$$Ba H_2 O_2 + H_2 Cl_2 = H_2 H_2 O_2 + Ba Cl_2.$$

Dampft man die Lösung ab und lässt sie abkühlen, so erhält man durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $Ba Cl_2, 2 H_2 O$, welche ziemlich leicht in Wasser löslich sind. Das Baryumchlorid ist sehr giftig. Man benutzt es vielfach in der analytischen Chemie als Reagens auf Schwefelsäure oder Sulfate.

Versuch. Behandelt man Magnesiumhydroxyd (Bittererdehydrat), $Mg H_2 O_2$, mit Salzsäure, so findet die Wechselwirkung

$$Mg H_2 O_2 + H_2 Cl_2 = H_2 H_2 O_2 + Mg Cl_2 = 2 H_2 O + Mg Cl_2$$

statt; aus der Lösung erhält man durch Abdampfen bei mittlerer Temperatur und Abkühlen Krystalle von der Zusammensetzung $Mg Cl_2, 6 H_2 O$, welche beim Erhitzen über 100° zugleich Wasser und Salzsäure verlieren; es lässt sich also durch Erhitzen des gewässerten Salzes nicht das wasserfreie Salz darstellen.

Versuch. Wenn man Kupferhydroxyd, $Cu H_2 O_2$, mit Salzsäure behandelt, so erhält man nach der Gleichung

$$Cu H_2 O_2 + H_2 Cl_2 = H_2 H_2 O_2 + Cu Cl_2$$

2 Mol. Wasser und 1 Mol. Kupferchlorid; dampft man die Lösung ab, so krystallisirt blaugrünes zweifach gewässertes Kupferchlorid, $Cu Cl_2, 2 H_2 O$, heraus; die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser und zwar mit wenig Wasser zu einer smaragdgrünen, mit viel Wasser zu einer blassblauen Flüssigkeit.

Versuch. Die verschiedenen Arten von Eisenhydroxyd, welche in der Natur als Brauneisenstein vorkommen, und sich auch durch Rosten des Eisens an feuchter Luft bilden, lösen sich in Salzsäure ziemlich leicht auf und bilden eine dunkelbraune, die Haut gelbfärbende Flüssigkeit, welche beim Abdampfen leicht Salzsäure verliert; wird dieser Verlust wiederersetzt, so bildet sie beim Abkühlen dunkelrothgelbe wasserhaltige

Krystalle. Die Wechselwirkung von Eisenhydroxyd mit Salzsäure wird je nach der Zusammensetzung des Hydroxyds durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$Fe_2H_6O_6 + H_6Cl_6 = Fe_2Cl_6 + 6H_2O;$$
$$(Fe_2)_2H_6O_9\ (= 2Fe_2O_3,\ 3H_2O) + 12HCl = 2Fe_2Cl_6 + 9H_2O;$$
$$Fe_2H_2O_4\ (= Fe_2O_3,\ H_2O) + 6HCl = Fe_2Cl_6 + 4H_2O.$$

Versuch. Wenn man Chromhydroxyd, $Cr_2H_6O_6$, mit Salzsäure behandelt, so erhält man durch die Wechselwirkung

$$Cr_2H_6O_6 + H_6Cl_6 = 6H_2O + Cr_2Cl_6$$

eine Flüssigkeit, welche bei auffallendem Licht grün, bei durchfallendem roth aussieht; beim Abdampfen bildet sie zuerst eine grüne wasserhaltige Masse, und verwandelt sich bis 300° erhitzt in pfirsichblüthrothe Blättchen, welche sich in Wasser lösen.

Versuch. Wenn Kaliumhydroxyd (Kali) mit Salpetersäure neutralisirt wird, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen und Abkühlen in langen rhombischen Nadeln, Kaliumnitrat oder Salpeter, KNO_3, krystallisirt. Die Wechselwirkung des Kaliumhydroxyds und der Salpetersäure findet in der Weise statt, dass das Kalium des Kaliumhydroxyds mit dem Wasserstoff der Salpetersäure sich austauscht nach der Gleichung:

$$KHO + HNO_3 = HHO + KNO_3;$$

es findet also gleichzeitig wie in den vorigen Versuchen Bildung von Wasser und von Salz statt.

Versuch. Natriumhydroxyd und Salpetersäure, in dem Verhältniss vermischt, dass die Flüssigkeit weder auf blaues noch auf rothes Lackmuspapier verändernd einwirkt, bilden durch Austausch des Natriums mit dem Wasserstoff der Säure Wasser und Natriumnitrat nach der Gleichung:

$$NaHO + HNO_3 = HHO + NaNO_3.$$

Das Natriumnitrat krystallisirt beim Abdampfen und Abkühlen in rhomboëdrischen Krystallen, welche aus feuchter Luft Wasser anziehen.

Versuch. Ammoniak und Wasser, $H_3N + H_2O$, als Ammoniumhydroxyd, $(H_4N)HO$ oder $AmHO$, aufgefasst, neutralisirt sich mit Salpetersäure zu einer Flüssigkeit, welche beim Abdampfen leicht zerfliessliche Krystalle von Ammoniumnitrat giebt. Der chemische Process findet nach der Gleichung

$$(H_4N)HO + HNO_3 = HHO + (H_4N)NO_3$$

statt. Das Ammoniumnitrat ist das Salz, welches beim Erhitzen nach S. 118 sich in Stickstoffoxydul und Wasser zersetzt.

Versuch. Wird Calciumhydroxyd mit Salpetersäure gesättigt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach Abdampfen und Abkühlen zer-

fliessliche und sehr leicht lösliche Krystalle von Calciumnitrat mit 4 Mol. Krystallwasser, dem sogenannten Mauersalpeter, CaN_2O_6, $4H_2O$, bildet; die Wechselwirkung findet nach der Gleichung

$$CaH_2O_2 + H_2N_2O_6 = 2H_2O + CaN_2O_6$$

statt.

Versuch. Durch Behandlung von Baryumhydroxyd mit Salpetersäure und Abdampfung der Lösung erhält man beim Abkühlen octaëdrische Krystalle von Baryumnitrat:

$$BaH_2O_2 + H_2N_2O_6 = 2H_2O + BaN_2O_6.$$

Versuch. Salpetersäure löst das Kupferhydroxyd leicht auf und bildet durch Wechselwirkung Kupfernitrat und Wasser:

$$CuH_2O_2 + H_2N_2O_6 = 2H_2O + CuN_2O_6.$$

Versuch. Eisenhydroxyd löst sich in Salpetersäure mit gelbbrauner Farbe auf zu saurem Ferrinitrat, welches beim Concentriren leicht ein basisches Salz absetzt.

Versuch. Wenn 2 Mol. Kaliumhydroxyd mit 1 Mol. Schwefelsäure behandelt werden, so erhält man bei Zusatz von viel Wasser eine farblose Lösung von normalem Kaliumsulfat, K_2SO_4, welches sich beim Abdampfen in farblosen, harten, in Wasser ziemlich schwierig löslichen Krystallen ausscheidet:

$$K_2H_2O_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + K_2SO_4.$$

Versuch. Setzt man zu 1 Mol. Kaliumhydroxyd 1 Mol. Schwefelsäure und erhitzt das Gemisch zum Schmelzen, so erhält man das saure Kaliumsulfat, welches nach der Auflösung in Wasser, durch allmähliches Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann; die Wechselwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumhydroxyd wird durch die Gleichung

$$HKO + HHSO_4 = HHO + KHSO_4$$

ausgedrückt; da das Salz erst bei 600° Schwefelsäure verliert, so wendet man es in der analytischen Chemie an, um Substanzen bei einer hohen Temperatur in Wechselwirkung mit Schwefelsäure zu bringen.

Versuch. Wird Natronlauge (Natriumhydroxyd), $NaHO$, mit Schwefelsäure neutralisirt, so erhält man Natriumsulfat (Glaubersalz):

$$Na_2H_2O_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + Na_2SO_4;$$

wird die nicht allzu concentrirte Lösung abgekühlt, so erhält man Krystalle des gewöhnlichen Glaubersalzes von der Zusammensetzung

$$Na_2SO_4, 10H_2O.$$

Versuch. Ammoniakwasser mit Schwefelsäure neutralisirt ergiebt, wenn man $H_3N + H_2O$ als Ammoniumhydroxyd, H_4NHO oder $\dot{A}mHO$, auffasst, entsprechend dem Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd, durch

Umtausch des hypothetischen Ammoniums mit dem Wasserstoff der Schwefelsäure Wasser und Ammoniumsulfat, nach der Gleichung

$$Am_2H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2H_2O_2 + Am_2SO_4 \; (= 2H_2O + (H_4N)_2SO_4;$$

das Salz ist mit Kaliumsulfat isomorph, und verhält sich z. B. in Bezug auf Verbindung mit Aluminiumsulfat zu dem sogenannten Ammoniak-Alaun dem Kaliumsulfat entsprechend.

Versuch. Wird Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) mit Schwefelsäure neutralirt, so bildet sich Calciumsulfat mit 2 Mol. Krystallwasser (Gyps):

$$CaH_2O_2 + H_2SO_4 = CaSO_4, 2H_2O;$$

da dieses Salz nur schwierig in Wasser löslich ist, so bildet der grössere Theil des gebildeten Salzes, wenn nicht grosse Mengen von Wasser gegenwärtig sind, eine aus kleinen Krystallen bestehende weisse Masse.

Versuch. Wenn Kupferhydroxyd, CuH_2O_2, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, so löst es sich zu einer blauen Flüssigkeit auf, indem sich Kupfersulfat bildet:

$$CuH_2O_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + CuSO_4;$$

durch Abdampfen und Abkühlen der Flüssigkeit, erhält man blaue Krystalle, welche 5 Mol. Krystallwasser halten:

$$CuSO_4 + 5H_2O.$$

Versuch. Wenn Chromhydroxyd mit Schwefelsäure behandelt wird, so bilden sich je nach der Menge der angewandten Schwefelsäure basische oder normale Salze. Das normale Salz $Cr_2S_3O_{12}$ erscheint nach den bei der Bildung obwaltenden Umständen in drei verschiedenen Modificationen, einer in Wasser unlöslichen und zwei in Wasser löslichen; von den beiden letzteren ist die eine krystallinisch, die andere amorph.

Die unlösliche Modification bildet sich, wenn man Chromhydroxyd in Schwefelsäure auflöst und so weit abdampft, bis die Schwefelsäure zu entweichen beginnt; das Salz setzt sich als ein Pulver ab, welches im zerstreuten Sonnenlichte sowie beim Erwärmen eine pfirsichblüthrothe Farbe zeigt, während es im directen Sonnenlichte grün aussieht. Die krystallinische Modification bildet sich, wenn man Chromhydroxyd in Schwefelsäure löst, und die grüne Flüssigkeit einige Wochen lang bei niederer Temperatur sich selbst überlässt; es scheidet sich dabei eine grünblaue krystallinische Kruste ab, welche sich in Wasser mit blaurother Farbe löst; durch Zusatz von Alkohol, welcher der Lösung das Wasser entzieht, scheidet sich das Salz als violettes Krystallmehl ab. Wird diese Krystallmasse oder ihre Lösung bis circa 70° erhitzt, so geht sie in die grüne amorphe Modification über. Eine concentrirte Lösung dieses Salzes geht, wenn sie, namentlich bei Ueberschuss von Säure, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird, in die krystallinische Modification über. Wird eine Lösung des krystalli-

nischen Chromsulfats mit normalem Kaliumsulfat oder Ammoniumsulfat vermischt, so bilden sich die entsprechenden Alaune. Diese Alaune bilden sich auch durch Anwendung der amorphen löslichen Modificationen, aber erst, nachdem die Flüssigkeiten mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen waren. Durch Erhitzung der Alaunlösungen tritt Zersetzung ein, indem das krystallinische Chromsulfat in unkrystallinisches übergeht.

Versuch. Die verschiedenen Arten von Eisenhydroxyd lösen sich ziemlich leicht in verdünnter Schwefelsäure zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche nach vollständigem Abdampfen des Wassers ein weisses Pulver bildet:

$$Fe_2H_6O_6 + 3\,H_2SO_4 = Fe_2S_3O_{12} + 6\,H_2O.$$

Das trockne Salz löst sich nur langsam in Wasser, und durchaus nicht in concentrirter Schwefelsäure; daher wird das Salz aus seinen concentrirteren Lösungen durch Schwefelsäure als wasserfreies Salz ausgeschieden. Nach Vermischen der Lösung von Ferrisulfat mit einer Lösung von Kaliumsulfat oder Ammoniumsulfat erhält man durch Abkühlen Krystalle der entsprechenden Alaune.

13. Wechselwirkung von Säuren mit Metalloxyden.

Versuch. Calciumoxyd, CaO, tritt mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ebenso leicht in Wechselwirkung und liefert dieselben Producte, wie Calciumhydroxyd mit denselben Säuren. Die Gleichungen, welche diese Processe ausdrücken, sind:

$$CaO + H_2Cl_2 = H_2O + CaCl_2,$$
$$CaO + H_2N_2O_6 = H_2O + CaN_2O_6,$$
$$CaO + H_2SO_4 = H_2O + CaSO_4.$$

Diese Processe unterscheiden sich von den vorhergehenden nur dadurch, dass die Quantität des ausgeschiedenen Wassers eine geringere ist. In Betreff der Wechselwirkung des Calciumoxyds mit Schwefelsäure ist zu bemerken, dass wegen der geringen Löslichkeit des Calciumsulfats und wegen des diesem Salze eigenthümlichen Bestrebens bei seiner Bildung zwei Moleküle Wasser als Krystallwasser aufzunehmen, concentrirte Säure weniger kräftig wirkt, als verdünnte.

Versuch. Zinkoxyd löst sich in Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche beim Abdampfen Salzsäure abgiebt und zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Man kann daher durch Erhitzen des wässerigen Zinkchlorids nicht wasserfreies Zinkchlorid erhalten.

Versuch. Zinkoxyd löst sich in Salpetersäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus welcher sich bei der Concentration wasserhelle

Krystalle mit 6 Mol. Krystallwasser ausscheiden. Werden diese Krystalle erhitzt, so scheiden sich 3 Mol. Wasser aus; bei weiterem Erhitzen entweicht aber theils Salpetersäure unzersetzt, theils Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff. Es lässt sich also durch Wechselwirkung von Zinkoxyd und Salpetersäure wasserfreies Zinknitrat nicht darstellen.

Versuch. Zinkoxyd löst sich in verdünnter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche eine Lösung von Zinksulfat in Wasser ist:

$$ZnO + H_2SO_4 = H_2O + ZnSO_4;$$

durch Eindampfen und Abkühlen der Flüssigkeit unter 30° erhält man farblose Krystalle von siebenfach gewässertem Zinksulfat, $ZnSO_4, 7H_2O$.

Versuch. Wenn Kupferoxyd mit Salzsäure behandelt wird, so bildet sich unter Ausscheidung von Wasser Kupferchlorid:

$$CuO + H_2Cl_2 = CuCl_2 + H_2O;$$

das gebildete Salz scheidet sich beim Abdampfen aus der grünen Lösung in blaugrünen zweifach gewässerten Krystallen aus.

Versuch. Salpetersäure löst das Kupferoxyd mit blauer Farbe auf:

$$CuO + H_2N_2O_6 = H_2O + CuN_2O_6;$$

enthält die Salpetersäure eine Beimischung von Salpetriger Säure, so wird die Farbe der Flüssigkeit grün.

Versuch. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Kupferoxyd ebenfalls leicht auf, indem sich Kupfersulfat und Wasser bildet:

$$CuO + H_2SO_4 = H_2O + CuSO_4;$$

aus der blauen Lösung scheiden sich beim Eindampfen und Abkühlen Krystalle von fünffach gewässertem Kupfersulfat aus.

Versuch. Wird Bleioxyd mit Salzsäure behandelt, so bildet sich nach der Gleichung

$$PbO + H_2Cl_2 = PbCl_2 + H_2O$$

Bleichlorid und Wasser. Da das Bleichlorid in Wasser sehr schwierig löslich ist, so geht die Wechselwirkung des Bleioxyds und der Salzsäure langsam vor sich. In heisser Salzsäure ist das Bleichlorid in grösserer Menge löslich; setzt man daher Salzsäure in Ueberschuss hinzu und erhitzt, so löst sich das Bleichlorid reichlicher auf, und scheidet sich hierauf beim Abkühlen der Flüssigkeit in weissen krystallinischen Blättchen aus.

Versuch. Bleioxyd löst sich in verdünnter Salpetersäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche Bleinitrat enthält, nach der Gleichung

$$PbO + H_2N_2O_6 = H_2O + PbN_2O_6;$$

beim Abdampfen und Abkühlen der Lösung scheidet sich das Bleinitrat in farblosen octaëdrischen Krystallen aus.

Versuch. Schwefelsäure wirkt auf Bleioxyd höchst langsam ein, da das entstehende Bleisulfat in Wasser und Schwefelsäure unlöslich ist; bei längerer Einwirkung entsteht Wasser und Bleisulfat, nach der Gleichung

$$PbO + H_2SO_4 = H_2O + PbSO_4.$$

Versuch. Quecksilberoxyd mit Salzsäure behandelt giebt Wasser und Mercurichlorid, welches sich aus der concentrirten farblosen Lösung beim Abkühlen krystallinisch ausscheidet:

$$HgO + H_2Cl_2 = H_2O + HgCl_2.$$

Versuch. In Salpetersäure löst sich das Quecksilberoxyd ebenfalls leicht auf und bildet eine Flüssigkeit, welche bei gehöriger Concentration etwas dickflüssig ist, beim weiteren Abdampfen Salpetersäure verliert und Krystalle eines basischen Salzes absetzt. Das normale Mercurinitrat, HgN_2O_6, ist daher nicht in fester Form, sondern nur als Lösung bekannt.

Versuch. Wird Quecksilberoxyd mit Schwefelsäure in dem Verhältniss ihrer Moleküle, also 216 zu 98, unter Zusatz von Wasser zur Trockne abgedampft, so bleibt eine weisse undurchsichtige Masse, welche sich beim Erhitzen erst gelb, dann roth färbt. Behandelt man das zerriebene normale Salz $HgSO_4$ mit grösseren Mengen von kochendem Wasser, so verwandelt es sich unter Abgabe von Schwefelsäure in ein citrongelbes kaum in Wasser lösliches Pulver, welches von der Zusammensetzung Hg_3SO_6 oder $HgSO_4\,2\,HgO$ ist, also als eine Verbindung von normalem Quecksilbersulfat mit 2 Mol. Quecksilberoxyd aufgefasst werden kann. Diese Verbindung wurde früher unter dem Namen *Turpethum minerale* als Heilmittel angewandt.

Versuch. Thonerde oder Aluminiumoxyd, Al_2O_3, findet sich in der Natur als Korund, mit den durchsichtigen Varietäten Rubin und Sapphir, fast immer durch geringe Quantitäten anderer Stoffe gefärbt; diese natürliche Thonerde, sowie die künstlich dargestellte stark geglühte oder geschmolzene Thonerde sind in Säuren vollständig unlöslich; dagegen löst sich die künstlich dargestellte Thonerde, sobald sie nicht stark geglüht worden ist, in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure auf nach den Gleichungen

$$Al_2O_3 + H_6Cl_6 = 3\,H_2O + Al_2Cl_6$$

und

$$Al_2O_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,H_2O + Al_2S_3O_{12}.$$

Versuch. Chromoxyd, Cr_2O_3, welches durch schwaches Glühen des Chromhydroxyds dargestellt ist, löst sich in Säuren langsam auf; ist das Chromoxyd dagegen stark geglüht, so ist es in Säuren vollständig unlöslich.

Versuch. Das natürliche Eisenoxyd, Fe_2O_3 (Rotheisenstein), sowie das stark geglühte künstliche, sind in verdünnten Säuren sehr schwer und auch in concentrirten Säuren nur wenig löslich; dagegen löst sich das

Eisenoxyd, welches durch gelindes Glühen von Eisenhydroxyd gewonnen ist, in Säuren ziemlich leicht auf.

Im Allgemeinen ist in Betreff der Wechselwirkung der Säuren mit den Metalloxyden die Regel aufzustellen, dass die Metalloxyde ihr Metall mit dem Wasserstoff der Säuren austauschen, so dass Wasser und ein Salz entsteht, und dass nur Chromoxyd, Eisenoxyd und Thonerde (also Metalloxyde von der Constitution M_2O_3) nebst wenigen anderen im krystallinischen dichten Zustande dieser Wechselwirkung Widerstand entgegensetzen.

14. Wechselwirkung von Basen mit den Anhydriten der Sauerstoffsäuren.

Versuch. Wenn Kohlensäureanhydrit in eine Lösung von Kaliumhydroxyd geleitet wird, so bildet sich unter Ausscheidung von Wasser Kaliumcarbonat:

$$K_2H_2O_2 + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Diese Wechselwirkung ist auf den Austausch des Wasserstoffs der Basis mit dem elektronegativen Radical des Anhydrits der Säure zurückzuführen. Denkt man sich nämlich, dass Kohlensäureanhydrit aus Kohlensäure dadurch entsteht, dass der Wasserstoff der Säure durch das elektronegative Radical der Säure CO ersetzt wird, so ist, da die typische Formel für Kohlensäure $\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}O_2$ ist, die Formel für Kohlensäureanhydrit $\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O_2$ oder COO. Tritt nun dieses letztere mit 2 Molekülen Kaliumhydroxyd, $\left.\begin{matrix}K_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, in Wechselwirkung, so dass H_2 sich mit CO umtauscht, so wird

$$\left.\begin{matrix}K_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + COO = \left.\begin{matrix}K_2\\CO\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O$$
$$= K_2CO_3 + H_2O.$$

Auf die Wechselwirkung von Kaliumhydroxyd mit Kohlensäureanhydrit stützt sich die Anwendung des Kaliumhydroxyds bei der Analyse organischer Körper, indem man das durch Verbrennung der organischen Körper entstandene Kohlensäureanhydrit durch Kali leitet und sodann aus der Gewichtsvermehrung des Kaliapparats, welche durch die Aufnahme von Kohlensäureanhydrit veranlasst ist, die Menge des verbrannten Kohlenstoffs berechnet.

Leitet man in eine concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd noch mehr Kohlensäureanhydrit, als zur Bildung von normalem Kaliumcarbonat nothwendig ist, so scheidet sich saures Kaliumcarbonat von der Zusammensetzung $HKCO_3$ aus. Da sich bei diesem Vorgange zuerst normales Kaliumcarbonat, und hierauf erst das saure Salz bildet, so hat man den-

selben so zu erklären, dass 1 Mol. normales Kaliumcarbonat sich mit 1 Mol. Kohlensäure (H_2CO_3), welche sich durch Verbindung von Kohlensäureanhydrit mit Wasser gebildet hat, verbindet, so dass

$$K_2CO_3 + H_2CO_3 = K_2H_2C_2O_6 = 2KHCO_3$$

wird. Nimmt man auf die Bildung des normalen Salzes nicht Rücksicht, so kann man annehmen, dass zunächst 1 Mol. Kohlensäureanhydrit sich mit 1 Mol. Wasser zu Kohlensäure verbindet ($CO_2 + H_2O = H_2CO_3$), und dass sodann diese letztere mit 1 Mol. Kaliumhydroxyd in Wechselwirkung tritt, wobei sich 1 Atom des Wasserstoffs der Säure mit dem Kalium des Kaliumhydroxyds austauscht:

$$KHO + HHCO_3 = HHO + KHCO_3.$$

Versuch. Wird in eine Lösung von Natriumhydroxyd Kohlensäureanhydrit geleitet, so ist der Vorgang demjenigen der Einwirkung von Kohlensäureanhydrit auf Kaliumhydroxyd entsprechend. Das saure Natriumcarbonat oder das zweifach kohlensaure Natron stellt man im Grossen dar, indem man Kohlensäureanhydrit, welches bei der Gährung von Bier oder Wein entsteht, auf wasserhaltiges normales Natriumcarbonat einwirken lässt. Da das Natriumcarbonat wasserhaltig ist, so ist für diesen Vorgang, ebenso wie für die Bildung des zweifach kohlensauren Kalis oder des Kaliumbicarbonats, auch die Erklärung zulässig, dass zuerst das Kohlensäureanhydrit sich mit Wasser zu Kohlensäure verbindet ($CO_2 + H_2O = H_2CO_3$), und dass sodann die Kohlensäure mit dem normalen Natriumcarbonat eine Verbindung eingeht:

$$H_2CO_3 + Na_2CO_3 = H_2Na_2C_2O_6 = 2HNaCO_3.$$

Versuch. Wenn man gelöschten Kalk, Calciumhydroxyd, CaH_2O_2, längere Zeit der atmosphärischen Luft aussetzt, so tritt er mit dem in der Luft enthaltenen Kohlensäureanhydrit in Wechselwirkung und verwandelt sich unter Ausscheidung der Hälfte seines chemisch gebundenen Wassers in basisches Calciumcarbonat:

$$\left.\begin{matrix}Ca_2\\H_2H_2\end{matrix}\right\}O_4 + (CO)O = \left.\begin{matrix}Ca_2\\CO,H_2\end{matrix}\right\}O_4 + H_2O$$
$$= CaCO_3,\ CaH_2O_2 + H_2O.$$

Wenn grössere Mengen von Kohlensäureanhydrit auf Calciumhydroxyd einwirken, so bildet sich unter Ausscheidung des gesammten Wassers normales Calciumcarbonat nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}Ca\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + (CO)O = \left.\begin{matrix}Ca\\CO_2\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O.$$

Der Umstand, dass bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrit auf Calciumhydroxyd Wasser frei wird, ist für die Gesundheitspflege von grosser Bedeutung in Betreff der Bewohnung neu gebauter Häuser, deren Verputz wesentlich aus Calciumhydroxyd besteht; sobald diese bezogen werden, bevor die Kohlensäure der Luft aus dem Calciumhydroxyd die Hälfte des chemisch gebundenen Wassers ausgeschieden und der Verdampfung ausgesetzt hat, so wird das Wasser durch den Einfluss der

Kohlensäure der Luft und der von den Lungen der Bewohner ausgeathmeten Kohlensäure frei, und wirkt sodann auf die organischen Stoffe der Kleidung, des Hausgeräths u. s. w., wodurch dann Fäulniss und die Bildung von Gasen und anderen Substanzen, welche der Gesundheit schädlich sind, veranlasst wird. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, in den Räumen der neugebauten Häuser, bevor sie bezogen werden, in offenen Oefen durch Kohlen zu heizen, wodurch die entstehende Kohlensäure an den Kalk der Wände abgegeben und das frei werdende Wasser verdampft wird.

Versuch. Wenn Kieselsäureanhydrit (Quarz, Sand), SiO_2 (d. h. das Anhydrit von Kieselsäure $\left.\begin{matrix}H_4\\Si\end{matrix}\right\}O_4$, welche, wenn H_4 durch das vierwerthige negative Radical Si ersetzt wird, sich in $\left.\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right\}O_4$ oder 2 Mol. SiO_2 verwandelt), mit Kali geglüht wird, so scheidet sich Wasser aus, und es bildet sich Kaliumsilicat mit einem mehr oder weniger grossen Kaligehalt. Das sogenannte Wasserglas, d. h. in Wasser lösliche Kaliumsilicat, kann man darstellen, wenn man Kaliumhydroxyd mit 4 Mol. Quarz bis zum Glühen erhitzt. Die chemische Constitution dieses Salzes sowie die vieler anderen Silicate ist noch nicht festgestellt. Man wendet die Auflösung des Wasserglases an, um brennbare Gegenstände, z. B. die Coulissen der Theater, vor dem Verbrennen zu schützen; da es sich ferner mit dem Kalk der Mauern in der Weise zersetzt, dass eine der Verwitterung widerstehende Masse gebildet wird, so hat das Wasserglas in neuerer Zeit zur Fixirung von Wandgemälden Anwendung gefunden.

In ähnlicher Weise wie Kohlensäureanhydrit und Kieselsäureanhydrit wirken auch die Anhydrite anderer Säuren, z. B. des Borsäureanhydrits, des Phosphorsäureanhydrits, des Schwefelsäureanhydrits, des Schwefligsäureanhydrits auf Basen ein. Wendet man zur Einleitung dieser Wechselwirkungen höhere Temperatur an, und lässt diese auf Anhydrite von Säuren und diejenigen Metallhydroxyde, welche sich nach S. 106 durch Einwirkung von Wärme in Wasser und Metalloxyd zersetzen, einwirken, so kann man derartige Processe in der Weise erklären, dass man erst die Trennung des Metallhydroxyds in Wasser und Metalloxyd und sodann die Verbindung des Metalloxyds mit dem Anhydrit der Säure (nach S. 90) annimmt. Diese Auffassung würde z. B. in Betreff der Wechselwirkung von Calciumhydroxyd und Kieselsäure in der Glühhitze statthaft sein.

Als Gesammtresultat der drei letzten Gruppen von Versuchen ergiebt sich das Gesetz, dass Säuren, Basen und ihre Anhydrite so auf sich einzuwirken suchen, dass Salze und Wasser gebildet werden.

D. Einfache Wechselwirkung von Salzen mit Säuren, Basen oder Salzen unter Bildung von Verbindungen beziehungsweise gleicher Constitution.

15. Wechselwirkung von Salzen mit Säuren.

Versuch. Wenn man zu einer Lösung von Silbernitrat (Höllenstein) etwas Salzsäure setzt, so entsteht ein weisser, nicht krystallinischer, flockiger und zäher Niederschlag, welcher sich als Silberchlorid erweist, während die Flüssigkeit, sobald man darauf Bedacht genommen hat, nur soviel Salzsäure hinzuzufügen, als nöthig ist das Silberchlorid herauszufällen, aus verdünnter Salpetersäure besteht. Die Wechselwirkung von Silbernitrat und Salzsäure hat also in der Weise stattgefunden, dass das Silber des Nitrats sich mit dem Wasserstoff der Salzsäure umgetauscht hat, nach der Gleichung

$$AgNO_3 + HCl = HNO_3 + AgCl;$$

es ist also durch Wechselwirkung von Salz und Säure wiederum ein Salz und eine Säure entstanden; während aber die beiden aufeinander einwirkenden Körper in Wasser löslich waren, besteht das Resultat der Wechselwirkung aus einem in Wasser unlöslichen Körper (Silberchlorid) und einem in Wasser löslichen Körper (Salpetersäure); es haben also zwei Körper von gleichem Aggregatzustande ihre Bestandtheile so vertauscht, dass zwei Körper von ungleichem Aggregatzustande entstanden sind; die beiden neuen Körper sind aber von beziehungsweise gleicher Constitution wie die aufeinander reagirenden Körper, nämlich ein Salz und eine Säure.

Versuch. Setzt man zu einer kalten Lösung von Natriumnitrat kalte Schwefelsäure, so bemerkt man keinen Niederschlag, überhaupt keine auffällige Veränderung. Dass kein Niederschlag entsteht, lässt sich leicht indirect nachweisen: wenn nämlich wirklich eine Zersetzung in Natriumsulfat und Salpetersäure stattgefunden hätte, und das Natriumsulfat ausgeschieden wäre, so hätte es sich, da es in Wasser löslich ist, wieder auflösen müssen. Da Natriumnitrat, Natriumsulfat, Schwefelsäure und Salpetersäure farblose Lösungen bilden, so lässt sich, sobald der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur angestellt ist, überhaupt nicht entscheiden, ob eine Wechselwirkung stattgefunden hat oder nicht.

Versuch. Fügt man zu einer Lösung von Natriumnitrat, oder auch zu dem ungelösten Salze Schwefelsäure und erhitzt, so entsteht bald eine

lebhafte Zersetzung, indem Dämpfe von Salpetersäure erscheinen. Sobald man die beiden Körper in dem Verhältniss von 2 Mol. Salz und 1 Mol. Säure zusammengefügt hat, sind die Zersetzungsproducte Salpetersäure und Natriumsulfat, nach der Gleichung

$$Na_2N_2O_6 + H_2SO_4 = H_2N_2O_6 + Na_2SO_4,$$

oder in gewöhnlicher Form geschrieben:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + Na_2SO_4.$$

Der Unterschied dieses Versuches von dem vorhergehenden beruht nur in der Temperatur; während Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur von flüssigem Aggregatzustande ist, ist sie bei höherer Temperatur (z. B. bei 100°) gasförmig; dagegen bilden Schwefelsäure, Natriumnitrat und Natriumsulfat sowohl bei niederer Temperatur als auch bei circa 100° mit Wasser Flüssigkeiten.

Die mit Natriumnitrat angestellten Versuche lassen daher ebenso wie die mit Silbernitrat angestellten Versuche vermuthen, dass Salze und Säuren dann in Wechselwirkung treten, wenn durch Austausch des Metalls des Salzes mit dem Wasserstoff der Säure sich eine Säure und ein Salz bilden können, welche von verschiedenem Aggregatzustande sind, und daher durch Niederfallen oder Verdampfen aus dem Bereich der Wechselwirkung heraustreten können.

Die nachfolgenden Versuche haben zu zeigen, ob die oben ausgesprochene Vermuthung sich in Wirklichkeit als ein Gesetz erweist.

A. Zersetzung der Nitrate.

Versuch. Wenn man zu einer Lösung von Kupfernitrat Salzsäure setzt, so geht die blaue Farbe in eine grüne über; da nun die grüne Färbung der Lösung des Kupferchlorids eigenthümlich ist, so hat man Grund anzunehmen, dass beide Körper in Wechselwirkung treten; es ist daher wahrscheinlich, dass die grüne Flüssigkeit ein Gemisch von Kupfernitrat, Kupferchlorid, Salzsäure und Salpetersäure ist; eine Trennung dieser verschiedenen Körper von einander ist aber nicht möglich, da alle bei gewöhnlicher Temperatur von demselben Aggregatzustande sind; bei höherer Temperatur zersetzt sich dagegen, wie später erörtert werden wird, Salpetersäure mit Salzsäure, so dass Bestandtheile beider Säuren gasförmig werden.

Versuch. Setzt man zu einem Gemisch von Kupfernitrat und Silbernitrat (wie man es z. B. erhält durch Auflösung von kupferhaltigen Silbermünzen in Salpetersäure) Salzsäure, so erhält man einen Niederschlag von Silberchlorid, während das Kupfernitrat nicht zersetzt wird. Diese Verschiedenheit des Verhaltens der Kupfer- und der Silbersalze benutzt man in der analytischen Chemie, um Kupfer von Silber zu trennen.

Versuch. Setzt man zu einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von Silbernitrat Schwefelsäure, so erhält man keinen Niederschlag; setzt man dagegen Schwefelsäure zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Silbernitrat, so erhält man einen Niederschlag von Silbersulfat, indem das Silber des Salzes und der Wasserstoff der Säure ihre Stellen vertauschen, nach der Gleichung

$$Ag_2N_2O_6 + H_2SO_4 = H_2N_2O_6 + Ag_2SO_4$$

oder

$$2\,AgNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + Ag_2SO_4.$$

Diese Verschiedenheit des Resultats, jenachdem man eine verdünnte oder eine concentrirte Lösung von Silbernitrat anwendet, beruht in dem Umstande, dass Silbersulfat in Wasser schwer löslich ist (ungefähr 90 Thle. in 1 Thl.); ist daher eine grosse Menge Wasser vorhanden, so kann das Silbersulfat, wenn es sich wirklich bildet, im Wasser gelöst bleiben, während es sich im festen Aggregatzustande ausscheiden muss, wenn nicht die zur Lösung nöthige Wassermenge vorhanden ist.

Versuch. Leitet man in eine Lösung von Silbernitrat Kohlensäureanhydrit, CO_2 (welches in Wasser gelöst als Kohlensäure aufgefasst werden kann), so erscheint kein Niederschlag von Silbercarbonat, obgleich dieses wie Silberchlorid in Wasser unlöslich ist. Dieses abweichende Verhalten der Kohlensäure ist in dem Umstande begründet, dass die Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, oder wenn sie in Wasser aufgelöst sein sollte, das Bestreben zeigt, gasförmig zu werden. Daher werden auch die Carbonate, wie später gezeigt werden wird, sowohl die in Wasser löslichen als auch die in Wasser unlöslichen, durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und andere zersetzt, so dass gasförmiges Kohlensäureanhydrit frei wird.

Versuch. Wenn zu einer Lösung von Mercurinitrat (salpetersaurem Quecksilberoxyd, HgN_2O_6) Salzsäure gesetzt wird, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine durch die Augen wahrnehmbare Veränderung ein, dagegen zersetzt sich bei höherer Temperatur, bei Ueberschuss von Salzsäure, letztere mit dem Quecksilbernitrat so, dass Quecksilberchlorid gelöst bleibt, und Zersetzungsproducte von Salpetersäure und Salzsäure entweichen.

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Mercuronitrat (salpetersaurem Quecksilberoxydul, $Hg_2N_2O_6$) Salzsäure, so erhält man einen Niederschlag von Mercurochlorid (Calomel), Hg_2Cl_2, welcher in Wasser unlöslich ist. Man hat hierbei lange Einwirkung und namentlich Erwärmung zu vermeiden, da auch in diesem Falle die freigewordene Salpetersäure leicht auf das gefällte Salz zersetzend einwirken kann. Die Wechselwirkung der Salzsäure mit dem Mercuronitrat wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$Hg_2N_2O_6 + H_2Cl_2 = H_2N_2O_6\ (= 2\,HNO_3) + Hg_2Cl_2.$$

Versuch. Wenn eine Lösung von Bleinitrat mit Schwefelsäure versetzt wird, so scheidet sich Bleisulfat aus, welches in Wasser und auch in der freigewordenen Salpetersäure völlig unlöslich ist:

$$PbN_2O_6 + H_2SO_4 = H_2N_2O_6 (= 2HNO_3) + PbSO_4.$$

Schwefelsäure ist daher ein zweckmässiges Mittel um Flüssigkeiten, welche Bleisalze enthalten, von dem Bleigehalte zu befreien.

Versuch. Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Baryumnitrat, auch wenn sie im stärksten Grade mit Wasser verdünnt ist, etwas Schwefelsäure, so erhält man einen Niederschlag von Baryumsulfat, welches in Wasser und Säuren völlig unlöslich ist, und wässerige Salpetersäure, nach der Gleichung

$$BaN_2O_6 + H_2SO_4 = H_2N_2O_6 (= 2HNO_3) + BaSO_4.$$

Dieser Niederschlag kann sowohl als Beweis für die Anwesenheit von Baryumverbindungen, als auch als Beweis für die Anwesenheit von Schwefelsäure in der analytischen Chemie angewandt werden. Versetzt man concentrirte Lösungen von Baryumnitrat mit Schwefelsäure, oder behandelt man trocknes Baryumnitrat mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man neben dem Baryumsulfat als Zersetzungsproduct concentrirte Salpetersäure.

Versuch. Wird eine höchst verdünnte Lösung von Strontiumnitrat mit Schwefelsäure versetzt, so erhält man nicht sogleich einen Niederschlag, sondern erst nach einigen Minuten; beschleunigt kann die Fällung werden durch Erschütterung oder Erwärmen der Flüssigkeit. Ist die Lösung des Strontiumnitrats nicht sehr verdünnt, so fällt der Niederschlag sogleich. Die für die genannte Wechselwirkung geltende Gleichung ist:

$$SrN_2O_6 + H_2SO_4 = H_2N_2O_6 (= 2HNO_3) + SrSO_4.$$

Versuch. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Calciumnitrat Schwefelsäure, so erhält man sogleich einen Niederschlag von Calciumsulfat mit 2 Mol. Krystallwasser (Gyps):

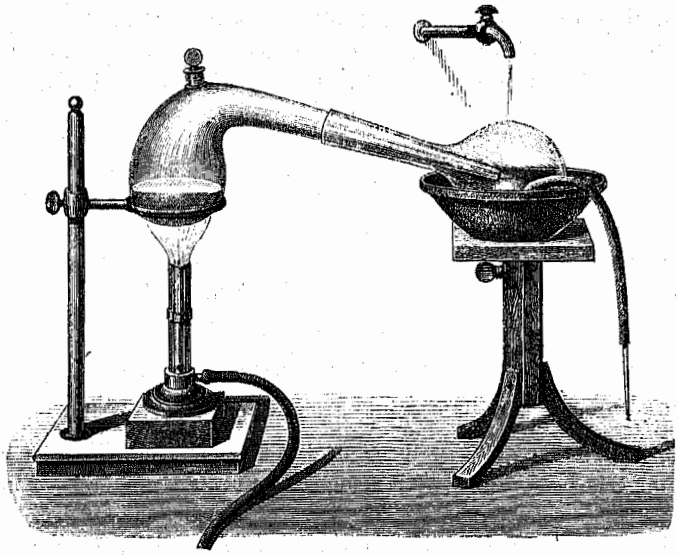
$$CaN_2O_6 + H_2SO_4 + 2H_2O = H_2N_2O_6 (= 2HNO_3) + CaSO_4, 2H_2O.$$

Ist die Lösung dagegen einigermaassen verdünnt, so erscheint der Niederschlag erst nach einiger Zeit, und bei noch grösserer Verdünnung gar nicht. Das Nichterscheinen des Niederschlags ist dadurch zu erklären, dass der Gyps in grösseren Mengen von Wasser (1 Thl. in ungefähr 400 Thln.) löslich ist.

Versuch. In eine tubulirte und mit einem Glasstöpsel versehene Glasretorte schütte man gleiche Theile Kaliumnitrat (Salpeter) und concentrirte Schwefelsäure, den Hals der Retorte stecke man in einen Glaskolben, so dass die Oeffnung des Halses ungefähr bis in die Mitte der Kugel hineinragt; den Glaskolben (die Vorlage) lege man in eine mit kaltem Wasser

gefüllte Schale und lasse auf die Vorlage fortwährend kaltes Wasser herabträufeln. Wird die Retorte erhitzt, so erscheinen braune Dämpfe und

Fig. 22.



aus dem Halse der Retorte träufelt eine Flüssigkeit, welche Salpetersäure ist; die gelbe Färbung rührt von einem Gehalte von Stickstoffsuperoxyd (Untersalpetersäure, NO_2) her. Der Vorgang wird durch die Gleichung

$$KNO_3 + HHSO_4 = HNO_3 + HKSO_4$$

ausgedrückt; man erhält also Salpetersäure und saures Kaliumsulfat. Es muss auffallen, dass bei der Wechselwirkung von Schwefelsäure und Salpeter nicht der ganze Wasserstoff der Schwefelsäure durch das Metall des Salzes ersetzt wird, dass also die Wechselwirkung nicht nach der Gleichung

$$K_2N_2O_6\ (= 2KNO_3) + H_2SO_4 = H_2N_2O_6\ (= 2HNO_3) + K_2SO_4$$

vor sich geht. Die Erfahrung lehrt nun, dass bei niederer Temperatur bis 220° sich stets saures schwefelsaures Kali, $HKSO_4$, bildet, dass aber bei höherer Temperatur das saure Salz mit dem Kaliumnitrat in Wechselwirkung tritt, so dass auch das zweite Atom Wasserstoff der Schwefelsäure, oder der Wasserstoff des sauren Salzes sich mit Metall umtauscht, und dadurch das saure Salz in normales Salz verwandelt wird, nach der Gleichung

$$KNO_3 + HKSO_4 = HNO_3 + K_2SO_4.$$

Hiernach würde man mit Hülfe von 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Salpetersäure erhalten. Die Anwendung der höheren Temperatur führt aber den Uebelstand mit sich, dass die Salpetersäure sich zum Theil in Wasser,

Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff zersetzt. Die auf diese Weise dargestellte, Stickstoffsuperoxyd enthaltende Salpetersäure führt den Namen rauchende Salpetersäure.

Zur Darstellung der Salpetersäure wendet man auch häufig statt des Kalisalpeters Natronsalpeter (Chilisalpeter, Natriumnitrat) an; da dieser aber gewöhnlich nicht besonders rein ist, so ist auch die dadurch gewonnene Salpetersäure nicht so rein wie die aus Kaliumnitrat dargestellte.

B. Zersetzung der Chloride.

Versuch. Setzt man zu einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von Baryumchlorid einen Tropfen Schwefelsäure, so entsteht sogleich ein Niederschlag von Baryumsulfat, nach der Gleichung

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = H_2Cl_2\ (= 2\,HCl) + BaSO_4;$$

das Wasser enthält sodann die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Strontiumchlorid.

Versuch. Setzt man zu Baryumchlorid Salpetersäure, so ist keine Zersetzung zu bemerken. Ueberhaupt wirkt die Salpetersäure auf die Chloride nicht sichtbar ein, da die Nitrate, welche möglicherweise entstehen könnten, in Wasser löslich sind. Auch in höherer Temperatur ist Salpetersäure ohne Wirkung, da sie selbst, sowie ihre Salze, sich durch Einfluss der Wärme mit Salzsäure leicht zersetzt.

Versuch. Eine Lösung von Calciumchlorid verhält sich gegen Schwefelsäure gerade so wie die Lösung von Calciumnitrat; die Wechselwirkung einer concentrirten Lösung von Calciumchlorid und Schwefelsäure findet nach der Gleichung

$$CaCl_2 + H_2SO_4 + 2\,H_2O = H_2Cl_2\ (= 2\,HCl) + CaSO_4, 2\,H_2O.$$

statt. Stellt man den Versuch bei höherer Temperatur an, so wird die Salzsäure gasförmig, und lässt sich mit Hülfe einer passenden Vorrichtung rein darstellen.

Versuch. Schwefelsäure wirkt auf Kupferchlorid in der Kälte nicht ein, wird das Gemisch dagegen erwärmt, so tritt der Umtausch des Kupfers mit dem Wasserstoff der Schwefelsäure ein, indem sich Kupfersulfat und Salzsäure bilden; ersteres erscheint je nach der vorhandenen Wassermenge im flüssigen oder festen Zustande, letzteres als Gas. Die Wechselwirkung des Kupferchlorids und der Schwefelsäure geht nach der Gleichung

$$CuCl_2 + H_2SO_4 = H_2Cl_2\ (= 2\,HCl) + CuSO_4$$

vor sich.

Versuch. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Natriumchlorid ist ziemlich heftig. Giesst man Schwefelsäure auf gepulvertes Kochsalz,

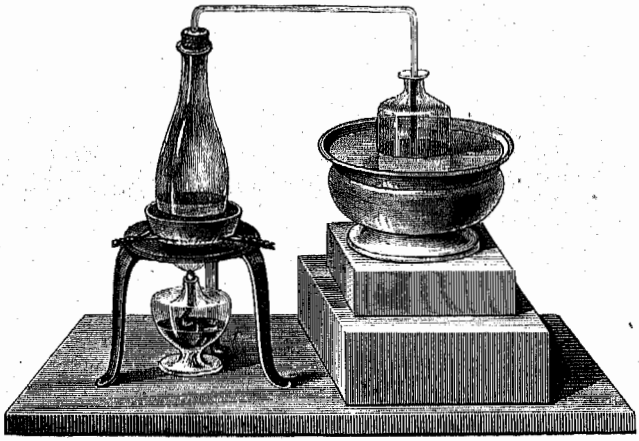
so entsteht unter Aufbrausen ein Gas, welches an der Luft Nebel bildet, da es sich mit dem Wasserdampfe zu kleinen Tröpfchen flüssiger Salzsäure verbindet; das zweite Product der Wechselwirkung ist Natriumsulfat (Glaubersalz). Die Wechselwirkung zwischen Natriumchlorid und Schwefelsäure findet nach der Gleichung

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + HNaSO_4$$

statt.

Diese Zersetzung des Natriumchlorids mit Schwefelsäure kann man zweckmässig zur Darstellung der wässerigen Salzsäure verwerthen. Zu

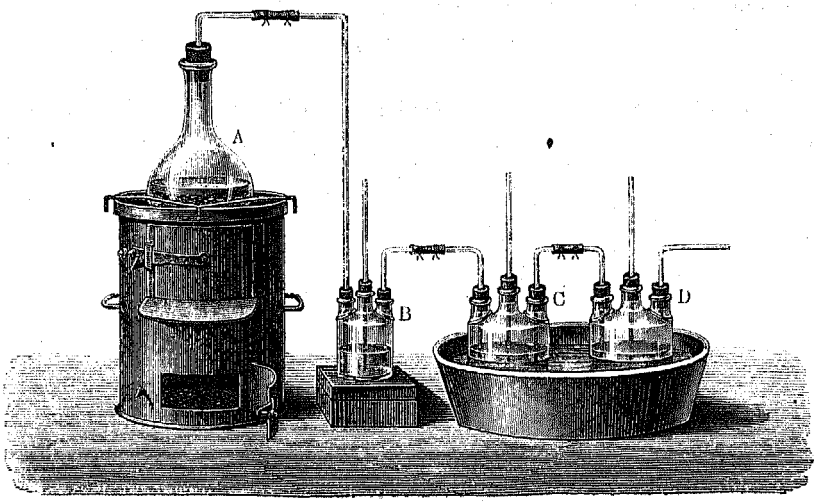
Fig. 23.



diesem Zwecke füllt man den unteren Theil einer Kochflasche mit Kochsalz und Schwefelsäure in dem Verhältniss von 1 Mol. Kochsalz zu 1 Mol. Schwefelsäure (58·5 : 98); es ist hierbei zweckmässig, die Schwefelsäure vorher mit ungefähr $^1/_3$ ihres Gewichts Wasser zu mischen und bevor man sie in die Kochflasche giesst abkühlen zu lassen; der Zusatz von Wasser verhindert die stürmische Entwickelung des Gases. Die Kochflasche verbindet man mit Hülfe eines Gasleitungsrohres mit einer Flasche, welche ungefähr soviel Wasser enthält, als das Gewicht des angewandten Kochsalzes beträgt; ist die Wassermenge grösser, so erhält man nur eine verdünnte Salzsäure. Die Oeffnung des zweiten Schenkels des Gasleitungsrohres lasse man nur bis dicht unter die Oberfläche des Wassers eintauchen, damit nicht bei einer etwaigen Abkühlung der Kochflasche das Wasser der Vorlage durch den Luftdruck in die Kochflasche gedrückt wird. Die Kochflasche befindet sich in einem Sandbade, welches vermittelst einer Lampe erhitzt wird; die Vorlage wird während des Versuchs durch kaltes Wasser abgekühlt.

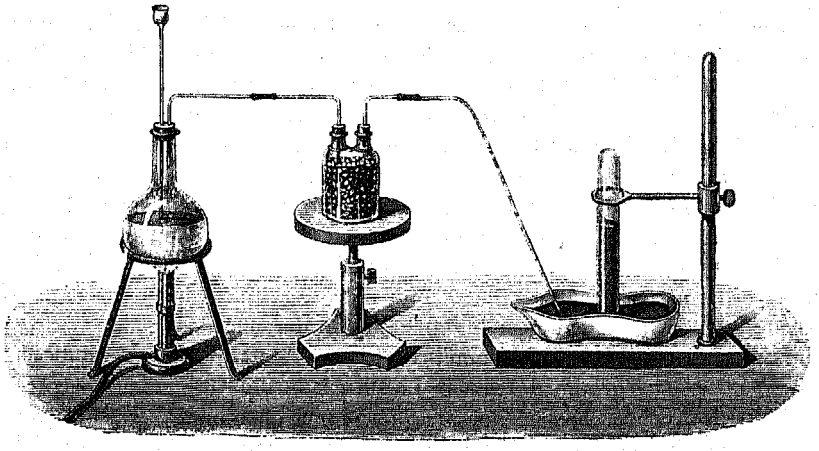
Die durch dieses Verfahren gewonnene Salzsäure ist meist durch herübergerissene Schwefelsäure oder durch andere Stoffe verunreinigt; um eine

Fig. 24.



reine und zugleich möglichst concentrirte Säure darzustellen, wendet man zweckmässig drei hintereinander stehende abgekühlte Woulf'sche Flaschen an. Von diesen enthält die erste nur wenig Wasser; in ihr setzen sich

Fig. 25.



die übergerissenen und schwieriger verdampfbaren Stoffe ab, sowie auch der grössere Theil des Wassers; an den der zweiten Flasche befindet sich ungefähr soviel Wasser, als man Kochsalz anwendet, und in der dritten Flasche wieder weniger Wasser; die concentrirteste und zugleich auch reinste Salzsäure erhält man in der mittleren Flasche.

Zur Darstellung des reinen wasserfreien Chlorwasserstoffs lässt man zur Entfernung des Wassers die Dämpfe durch eine zweihalsige mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäure getränkt sind, gefüllte Flasche gehen und leitet es in eine pneumatische Wanne, wo es über Quecksilber in einem Cylinder aufgefangen wird. Wird ein solcher Cylinder, welcher durch ein mit Quecksilber gefülltes Schälchen gesperrt ist, durch Wegziehen des Schälchens unter Wasser geöffnet, so steigt das Wasser in den Cylinder, wie in einen leeren Raum — ein Beweis für die grosse Anziehung des Wassers zum Chlorwasserstoff. (Fig. 25.)

C. *Zersetzung der Fluoride.*

Versuch. Wenn man in einer Probirröhre etwas gepulvertes Calciumfluorid (Flussspath), $CaFl_2$, mit Schwefelsäure übergiesst und gelinde erhitzt, so bilden sich bald stechende Dämpfe, während der Flussspath sich in Gyps verwandelt hat. Zugleich bemerkt man, dass das Glas an den unteren Stellen angefressen und an den oberen Stellen durch Ansatz eines fremden Körpers getrübt ist. Der hierbei stattfindende Vorgang ist folgender: Zunächst tritt die Schwefelsäure mit dem Flussspath in Wechselwirkung, so dass sich nach der Gleichung

$$Ca\,Fl_2 + H_2\,S\,O_4 + 2\,H_2\,O = H_2\,Fl_2\ (= 2\,H\,Fl) + Ca\,S\,O_4, 2\,H_2\,O$$

Fluorwasserstoff und Gyps bildet; sodann wirkt aber der gebildete Fluorwasserstoff auf die Kieselsäure des Glases, indem sie Siliciumfluorid (Fluorsilicium), $SiFl_4$, bildet; kommt dieses letztere mit dem Wasser, welches sich an den oberen Theilen der Wandung des Gefässes befindet, in Berührung, so zersetzt es sich mit demselben in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure. Es geht hieraus hervor, dass man Fluorwasserstoffsäure nicht in Glasgefässen darstellen kann; dagegen kann man zum Zweck der Darstellung der Fluorwasserstoffsäure Gefässe von Platin oder Blei anwenden.

Versuch. Um die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Glas wahrzunehmen, trägt man in einen Platintiegel etwas feingepulverten Flussspath und concentrirte Schwefelsäure ein, und deckt darüber eine Glasplatte; der untere Theil dieser Platte ist mit Wachs oder Kupferstecherfirniss überzogen, unter welchem einige Stellen des Glases in Form einer Zeichnung freigelegt sind. Erwärmt man nun die in dem Platintiegel enthaltene Mischung so gelinde, dass der Ueberzug auf der Glasplatte

nicht schmilzt, so wirkt der entwickelte Fluorwasserstoff auf die blossgelegten Stellen des Glases ein, während die übrigen unversehrt bleiben. Nach Entfernung des Ueberzuges erscheint die Zeichnung in das Glas eingeätzt.

In Betreff der Wechselwirkung der Fluoride mit den Säuren ist im Allgemeinen zu bemerken, dass die Schwefelsäure nicht allein die in Wasser löslichen, sondern auch die unlöslichen Fluoride, wie das Calciumfluorid, zersetzt; in letzterem Falle ist eine etwas erhöhte Temperatur nothwendig. Diese leichte Zersetzbarkeit der Fluoride beruht zum Theil in der geringeren Verwandtschaft des Fluors zu den Metallen, zum Theil in dem Umstande, dass Fluorwasserstoff das Bestreben hat, den gasförmigen Aggregatzustand anzunehmen.

D. Zersetzung der Carbonate.

Versuch. Wenn man Kaliumcarbonat (Potasche), K_2CO_3, mit Schwefelsäure übergiesst, so entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure, während Kaliumsulfat in dem Gefässe zurückbleibt. Die Zersetzung geht nach der Gleichung

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = H_2CO_3 + K_2SO_4$$

vor sich; im Entstehungsmomente zerlegt sich dabei die Kohlensäure in Kohlensäureanhydrit und Wasser, so dass man schliesslich

$$H_2O + CO_2 + K_2SO_4$$

erhält. Löst man das entstandene Kaliumsulfat in Wasser auf, concentrirt hierauf die Lösung durch Abdampfen und kühlt ab, so erhält man farblose Krystalle des rhombischen Systems. Damit man gerade die zureichende Menge Schwefelsäure anwende, hat man nicht abzuwägen, sondern die Schwefelsäure in kleinen Mengen so lange hinzuzufügen als Aufbrausen erfolgt. Da bei dieser Wechselwirkung die Entwickelung der Kohlensäure etwas stürmisch vor sich geht, so ist das Verfahren zum Zweck der Darstellung der Kohlensäure weniger zu empfehlen, als die Behandlung von Marmor mit Salzsäure oder Salpetersäure. Hierüber wird später das Nöthige bemerkt werden.

Versuch. Wenn man zu Ammoniumsesquicarbonat (das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak des Handels) von der Zusammensetzung

$$Am_4C_3O_8$$

oder

$$2\,Am_2CO_3 + CO_2,$$

wo unter Am das hypothetische Metall Ammonium, H_4N, zu verstehen ist, Schwefelsäure zufügt, bis das Aufbrausen aufhört, so erhält man normales Ammoniumsulfat, Wasser und Kohlensäureanhydrit, nach der Gleichung

$$Am_4C_3O_8 + H_4S_2O_8 = H_4C_3O_8 + Am_4S_2O_8 = 2\,H_2O + 3\,CO_2 + 2\,Am_2SO_4.$$

Diese Wechselwirkung ist die zweckmässigste Darstellungsweise des Ammoniumsulfats; überhaupt ist das Ammoniumsesquicarbonat diejenige Ammoniumverbindung, aus welcher man am leichtesten und am billigsten die meisten Ammoniumsalze darstellen kann.

Versuch. Wird Ammoniumsesquicarbonat mit Salzsäure behandelt, so erhält man Ammoniumchlorid (Salmiak), Wasser und Kohlensäureanhydrit nach der Gleichung

$$Am_4 C_3 O_8 + H_4 Cl_4 = H_4 C_3 O_8 + Am_4 Cl_4 = 2 H_2 O + 3 CO_2 + 4 Am Cl.$$

Versuch. Fügt man zu Ammoniumsesquicarbonat Salpetersäure bis die Flüssigkeit neutral ist, oder so lange Aufbrausen erfolgt, so erhält man nebst Kohlensäureanhydrit und Wasser Ammoniumnitrat, welches man durch Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt erhalten kann; die Wechselwirkung des Salzes und der Säure findet nach der Gleichung

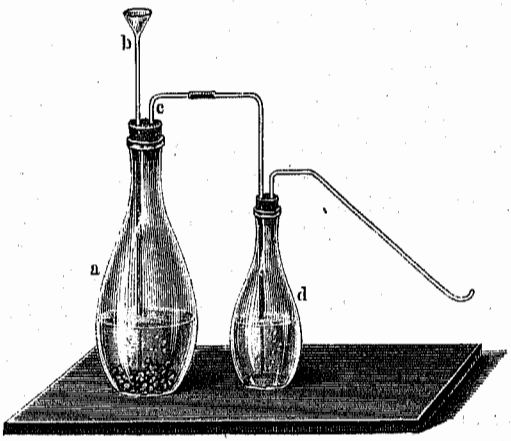
$$Am_4 C_3 O_8 + H_4 N_4 O_{12} (= 4 H N O_3) = H_4 C_3 O_8 + Am_4 N_4 O_{12} = 2 H_2 O + 3 CO_2 + 4 Am N O_3$$

statt.

Versuch. Die Wechselwirkung von Salpetersäure oder Salzsäure mit Calciumcarbonat kann zweckmässig zur Darstellung von Kohlensäureanhydrit in Anwendung gebracht werden.

Zu diesem Zwecke bringt man in eine Gasentwickelungsflasche Marmorstücke, schliesst die Flasche durch einen doppelt durchbohrten

Fig. 26.



Kork, durch dessen eine Oeffnung man einen Glastrichter bis an den Boden der Flasche steckt, während man durch die andere Oeffnung eine Gasleitungsröhre steckt. Um das Gas von der mechanisch übergerissenen

Salzsäure oder Salpetersäure zu reinigen, schaltet man in die Leitung eine mit Wasser halbgefüllte kleine Waschflasche ein. Das sich ausscheidende Kohlensäureanhydrit kann man über Wasser in einer Vorlage auffangen, oder durch eine lange Röhre bis an den Boden eines hohen Cylinders leiten; in letzterem Falle füllt sich der Cylinder, da das Kohlensäureanhydrit schwerer als Luft ist, langsam von unten bis oben mit dem Gase an; eine hineingetauchte Kerze verlischt darin; auch kann man das Gas von einem Gefässe in das andere schütten, oder eine Kerze durch Ausgiessen zum Verlöschen bringen. Die Wechselwirkung zwischen Calciumcarbonat mit Salzsäure oder Salpetersäure findet nach folgenden Gleichungen statt:

$$CaCO_3 + H_2Cl_2 = H_2CO_3 + CaCl_2 = H_2O + CO_2 + CaCl_2,$$
$$CaCO_3 + H_2N_2O_6 = H_2CO_3 + CaN_2O_6 = H_2O + CO_2 + CaN_2O_6.$$

Versuch. Wenn Baryumcarbonat, $BaCO_3$, welches in der Natur als Witherit vorkommt, mit Salzsäure behandelt wird, so erhält man als Zersetzungsproducte Wasser, Kohlensäureanhydrit und Baryumchlorid, nach der Gleichung

$$BaCO_3 + H_2Cl_2 = H_2CO_3 + BaCl_2 = H_2O + CO_2 + BaCl_2.$$

Wird die Lösung abgedampft, so erhält man das Baryumchlorid krystallisirt von der Zusammensetzung

$$BaCl_2, 2H_2O.$$

Versuch. Wird Baryumcarbonat mit Salpetersäure behandelt, so erhält man neben Wasser und Kohlensäureanhydrit Baryumnitrat, welches nach dem Abdampfen in octaëdrischen Krystallen erscheint. Die Zersetzungsgleichung ist der obigen entsprechend.

Versuch. Wenn man Strontiumcarbonat, $SrCO_3$, welches sich in der Natur als Strontianit findet, mit Salpetersäure oder Salzsäure behandelt, so finden ähnliche Wechselwirkungen statt; sie können als Darstellungsmethoden des Strontiumnitrats und des Strontiumchlorids dienen. Die Vorgänge werden durch die folgenden Gleichungen dargestellt

$$SrCO_3 + H_2N_2O_6 = H_2CO_3 + SrN_2O_6 = H_2O + CO_2 + SrN_2O_6,$$
$$SrCO_3 + H_2Cl_2 = H_2CO_3 + SrCl_2 = H_2O + CO_2 + SrCl_2.$$

In ganz entsprechender Weise wird Bleicarbonat durch Salpetersäure zersetzt, indem das Bleinitrat ebenfalls ziemlich leicht löslich ist. Die Einwirkung der Salzsäure findet langsamer statt, da Bleichlorid schwierig löslich ist. Schwefelsäure wirkt auf die Carbonate von Calcium nur langsam, und noch langsamer auf die Carbonate von Baryum, Strontium und Blei ein, da die entsprechenden Sulfate sehr schwierig oder gar nicht löslich sind, und daher schon nach dem ersten Angriffe die darunter liegenden Theilchen vor dem weiteren Angriffe schützen. Dagegen wirkt

Schwefelsäure kräftig auf die Carbonate von Magnesium (Talkspath und Magnesit), Eisen (Spatheisenstein), Mangan (Manganspath), Zink (Zinkspath), Kupfer (Malachit und Kupferlasur), da die entsprechenden Sulfate in Wasser löslich sind. Zu bemerken ist hierbei, dass einige Varietäten dieser Mineralien erst beim Erwärmen, andere dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur von den Säuren zersetzt werden.

Auch Kieselsäureanhydrit macht in der Glühhitze aus verschiedenen Carbonaten, z. B. aus Kaliumcarbonat, Kohlensäureanhydrit frei; daher stellt man das Wasserglas meist durch Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat mit Sand dar.

E. Zersetzung der Chromate.

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von normalem Kaliumchromat, K_2CrO_4, Salpetersäure, so färbt sich die gelbe Flüssigkeit roth, und beim Concentriren und Abkühlen erhält man ein Gemenge von Kaliumbichromat und Kaliumnitrat. Der hierbei stattfindende Vorgang ist der, dass der Wasserstoff der Salpetersäure mit der Hälfte des Kaliums des Salzes sich austauscht, indem sich Kaliumnitrat und (hypothetische) Chromsäure bildet, dass dann die letztere sich im Ausscheidungsmomente in Wasser und Chromsäureanhydrit trennt, und dass sich endlich dieses mit der zweiten Hälfte des normalen Kaliumchromats verbindet. Die hierbei stattfindenden Processe lassen sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{aligned} K_2CrO_4, K_2CrO_4 + H_2N_2O_6 &= K_2CrO_4, H_2CrO_4 + K_2N_2O_6 \\ &= K_2CrO_4, CrO_3 + H_2O + 2KNO_3 \\ &= K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2KNO_3. \end{aligned}$$

Aus dem Gemenge der Krystalle von Kaliumnitrat und Kaliumbichromat wird sodann ersteres möglichst sorgfältig ausgelesen, hierauf der Rückstand durch nochmalige Auflösung und Krystallisation gereinigt.

Versuch. Man füge eine concentrirte kalte oder lauwarme Lösung von Kaliumbichromat (doppelt-chromsaurem Kali) vorsichtig zu einer $1^1/_2$ mal so grossen Menge von concentrirter Schwefelsäure und lasse das Gemisch erkalten. Hierauf giesse man die Flüssigkeit, welche aus einer Lösung von zweifach-schwefelsaurem Kali und überschüssiger Schwefelsäure besteht, von dem in feinen rothen Krystallen ausgeschiedenen Chromsäureanhydrit ab, bringe dieses auf einen Glastrichter, dessen Schnabel mit Glaspulver gefüllt ist (ein Papierfiltrum würde zersetzt werden), und lasse den grösseren Theil der anhaftenden Flüssigkeit abtröpfeln; nachdem man die rothe Masse noch zwischen zwei Ziegelsteinen ausgepresst hat, löse man sie in wenig siedendem Wasser auf und lasse sie nochmals krystalli-

siren. Die Wechselwirkung zwischen Schwefelsäure und dem Kaliumbichromat geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2H_2S_2O_8 = H_2Cr_2O_7 + H_2K_2S_2O_8$$
$$= H_2O + 2CrO_3 + 2HKSO_4.$$

Es findet also zunächst Austausch der Hälfte des Wasserstoffs der Schwefelsäure mit dem Metall des Salzes und hierauf im Ausscheidungsmomente Trennung der Chromsäure in Wasser und Chromsäureanhydrit statt.

F. *Zersetzung der Sulfate.*

Versuch. Wenn man eine Lösung von Magnesiumsulfat mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur versetzt, so tritt keine Veränderung ein. Wendet man nun höhere Temperatur an, so verdampft die Salzsäure, und das Magnesiumsulfat bleibt unverändert zurück. Dasselbe geschieht, wenn statt der Salzsäure Salpetersäure angewandt wird. Ebensowenig werden die in Wasser unlöslichen Sulfate, z. B. Baryumsulfat, durch Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt. Dieses Verhalten der genannten Sulfate ist namentlich in dem Umstande begründet, dass Schwefelsäure bei viel höherer Temperatur in den gasförmigen Zustand übergeht, als Salzsäure und Salpetersäure.

Versuch. Wenn man zu einer Lösung von Kaliumsulfat oder Natriumsulfat Salzsäure oder Salpetersäure setzt, so bildet sich bei niederer Temperatur das saure Sulfat und daneben das Chlorid oder das Nitrat; bei höherer Temperatur jedoch wirkt das saure Salz auf das Chlorid oder Nitrat so ein, dass Salzsäure oder Salpetersäure frei wird, und das saure Salz sich in normales Salz verwandelt. Bei niederer Temperatur gilt daher als Zersetzungsgleichung z. B.

$$KKSO_4 + HCl = KHSO_4 + KCl,$$

während bei höherer Temperatur umgekehrt

$$KHSO_4 + KCl = KKSO_4 + HCl$$

wird.

Versuch. Wenn man zu einer Lösung von Silbersulfat Salzsäure setzt, so erhält man einen Niederschlag von Silberchlorid, während Schwefelsäure frei wird:

$$Ag_2SO_4 + H_2Cl_2 = H_2SO_4 + 2AgCl.$$

Diese Wirkungsweise ist dadurch zu erklären, dass das Silberchlorid in Wasser unlöslich ist, und auch durch Einwirkung einer anderen Säure nicht in ein saures, in Wasser lösliches Salz verwandelt werden kann. Zu bemerken ist nebenbei, dass das Silberchlorid durch Ammoniak leicht aufgelöst wird.

G. *Zersetzung der Phosphate.*

Versuch. Wenn man gebrannte Knochen, d. h. normales Calciumphosphat, $Ca_3P_2O_8$ (zurückzuführen auf zwei Moleküle gewöhnliche Phosphorsäure

$$2\,H_3PO_4 = H_6P_2O_8,$$

in welchen die 6 Atome Wasserstoff durch 3 Atome des zweiwerthigen Calciums ersetzt sind), mit Salzsäure oder Salpetersäure behandelt, so entsteht ein Gemisch einer Lösung von Calciumchlorid oder Calciumnitrat mit saurem Calciumphosphat:

$$Ca_3P_2O_8 + H_4Cl_4 = CaH_4P_2O_8 + Ca_2Cl_4$$

oder

$$Ca_3P_2O_8 + 4\,HCl = CaH_4P_2O_8 + 2\,CaCl_2.$$

Versuch. Wenn man fein gepulverte gebrannte Knochen längere Zeit in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich lösliches saures Calciumphosphat und ungelöster Gyps:

$$Ca_3P_2O_8 + H_4S_2O_8 + 4\,H_2O = CaH_4P_2O_8 + Ca_2S_2O_8,\ 4\,H_2O$$

oder

$$Ca_3P_2O_8 + 2\,H_2SO_4 + 4\,H_2O = CaH_4P_2O_8 + 2\,(CaSO_4,\ 2\,H_2O).$$

Wird die Lösung des sauren Calciumphosphats hierauf von dem Gyps durch Abgiessen oder Filtriren getrennt, eingedampft und abermals mit Schwefelsäure versetzt, so schlägt sich wiederum Gyps nieder, während Phosphorsäure als concentrirte Lösung zurückbleibt. Durch fortgesetztes Abdampfen und gelindes Glühen kann die etwa noch vorhandene überschüssige Schwefelsäure entfernt werden.

Aehnlich wie das Calciumphosphat verhalten sich auch andere Salze der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure.

H. *Zersetzung der Borate.*

Die Borsäure unterscheidet sich von anderen Säuren besonders dadurch, dass sie in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich ist (1 Thl. in 26 Thln.), während sie sich in heissem Wasser leicht löst. Auf dieser Eigenthümlichkeit beruht die gewöhnliche Darstellung der Borsäure.

Versuch. Wenn man Borax, d. h. Natriumborat von der Zusammensetzung

$$Na_2B_4O_7,\ 5\,H_2O,$$

in $2^1/_2$ Thln. siedendem Wasser auflöst und die Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich, so lange die Flüssigkeit

noch heiss ist, keine Borsäure ab, da diese in heissem Wasser leicht löslich ist; sobald aber Abkühlung eintritt, erscheinen Krystallblättchen von Borsäure; durch mehrmaliges Auswaschen mit kaltem Wasser, nachheriges Auflösen in wenig heissem Wasser und nochmaliges Krystallisiren erhält man die Borsäure rein. Die Formel für die Wechselwirkung von Natriumborat mit Salzsäure ist:

$$Na_2B_4O_7 + 5H_2O + H_2Cl_2 = H_2B_4O_7, 5H_2O + Na_2Cl_2 = H_{12}B_4O_{12} + 2NaCl = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

I. *Zersetzung der Silicate.*

Versuch. Man setze zu einer Lösung von Wasserglas (Kaliumsilicat), $K_2Si_4O_9$, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, oder lasse auch Kohlensäure längere Zeit auf die Lösung einwirken: die Lösung gesteht zu einer Gallerte, welche aus Kieselsäure mit eingeschlossenem Kaliumsalze besteht. Die Wechselwirkung der Säure mit dem Silicat besteht in dem Umtausch des Kaliums mit dem Wasserstoff der Kieselsäure, wobei zugleich die Bestandtheile eines Theiles des Lösungswassers in die Kieselsäure eintreten:

$$K_2Si_4O_9 + 7H_2O + H_2SO_4 = H_2Si_4O_9 + 7H_2O + K_2SO_4 = \left.\begin{matrix}H_{16}\\Si_4\end{matrix}\right\}O_{16} + K_2SO_4 = 4H_4SiO_4 + K_2SO_4.$$

Versuch. Wenn man fein gepulverten Galmei (Zinksilicat), Zn_2SiO_4,H_2O, mit heisser verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure kurze Zeit, oder mit den genannten kalten Säuren längere Zeit behandelt, so erhält man ebenfalls eine Gallerte, welche aus Kieselsäure und aufgelöstem Zinksalz besteht:

$$Zn_2SiO_4, H_2O + H_4Cl_4 = H_4SiO_4 + Zn_2Cl_4 + H_2O.$$

Viele andere Silicate, z. B. Glas, Porcellan, Feldspath, lassen sich durch Säuren nicht zersetzen. Im Allgemeinen sind diejenigen Silicate nicht zersetzbar, welche eine grosse Menge Silicium, kein Wasser und schwächere Basen enthalten. Solche Salze lassen sich durch Säuren zersetzbar machen oder aufschliessen, wenn man sie mit starken Basen, z. B. Kali, Natron, oder ihren Carbonaten, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Bleioxyd zusammenschmilzt.

Ein Rückblick auf die verschiedenen Versuche, welche in Betreff der Wechselwirkung von Salzen und Säuren angestellt sind, lehrt

1) dass die Säuren in Bezug auf Stärke, d. h. in Bezug auf die Fähigkeit, Salze zu zersetzen, verschieden sind, und dass im Besonderen die Schwefelsäure und sodann die Salzsäure und die Salpetersäure sich in dieser Beziehung auszeichnen;

2) dass der Austausch des Wasserstoffs der Säure mit dem Metalle des Salzes nur dann eintritt, wenn wenigstens einer der beiden Körper sich im flüssigen Zustande befindet, namentlich in Wasser gelöst ist;
3) dass der Eintritt der Wechselwirkung besonders dann eintritt, wenn die obwaltenden Umstände (namentlich Wärme) derartig sind, dass der eine von den Körpern, welche durch den Umtausch entstehen können, von anderem Aggregatzustande ist, als der andere;
4) dass normale oder basische Salze, welche in Wasser unlöslich sind, sich durch Säuren zersetzen lassen, sobald saure Salze entstehen, welche in Wasser löslich sind (z. B. Zersetzung der Phosphate).

16. Wechselwirkung von Salzen mit Basen.

Die in Betreff der Wechselwirkung von Salzen mit Säuren angestellten Versuche geben zu der Vermuthung Veranlassung, dass auch möglicherweise die Salze mit Basen durch Vertauschung der Metalle in Wechselwirkung treten und sich in ein neues Salz und in eine neue Basis zersetzen. Da die chemischen Processe zwischen Salzen und Säuren nur dann stattfinden, wenn wenigstens die Säure vom flüssigen Aggregatzustande ist, so wird auch der Gedanke nahe liegen, dass von den Basen namentlich die in Wasser löslichen, nämlich die Alkalien und die alkalischen Erden, wirksam sein werden.

Versuch. Wenn man zu einer Lösung von Silbernitrat Kali oder Barytwasser setzt, so erhält man einen braunen, nach dem Trocknen fast schwarzen Niederschlag von Silberoxyd, während die Flüssigkeit Kalium- oder Baryumnitrat enthält. Es hat sich bei dieser Wechselwirkung zunächst das Silber des Salzes mit dem Kalium der Basis ausgetauscht, so dass Kaliumnitrat und Silberhydroxyd (hypothetisch) entstanden ist; letzteres hat sich im Entstehungsmomente in Silberoxyd und Wasser zersetzt. Es haben also zwei Vorgänge stattgefunden:

$$1)\ AgNO_3 + KHO = KNO_3 + AgHO$$

und

$$2)\ Ag_2H_2O_2 = Ag_2O + H_2O;$$

schreibt man beide Vorgänge in eine einzige Gleichung, so gestaltet sich die Formel:

$$2\,AgNO_3 + 2\,KHO = 2\,KNO_3 + H_2O + Ag_2O.$$

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Quecksilberchlorid Kaliumhydroxyd im Ueberschuss, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher Quecksilberoxyd ist. Der hierbei stattfindende Vorgang ist, dass Quecksilber und Kalium ihre Stellen vertauschen, und dass das ent-

stehende Quecksilberhydroxyd im Entstehungsmomente sich in Wasser und Quecksilberoxyd zersetzt:

$$HgCl_2 + K_2H_2O_2 = 2KCl + HgO + H_2O.$$

Statt des Quecksilberchlorids könnte man auch Quecksilbernitrat, und statt des Kaliumhydroxyds Natriumhydroxyd zur Darstellung von Quecksilberoxyd anwenden; dagegen geht Ammoniak mit Quecksilberoxyd eine tiefer eingreifende Zersetzung ein.

Versuch. Fügt man zu einer verdünnten Lösung von Kaliumhydroxyd (oder Natriumhydroxyd, nicht aber Ammoniak) eine Lösung von Mercuronitrat (salpetersaurem Quecksilberoxydul) bis die Flüssigkeit anfängt neutral zu werden, so erhält man einen braunschwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul, während Kaliumnitrat und Wasser in der Lösung bleiben. Das abgeschiedene Quecksilberoxydul muss bei abgehaltenem Lichte ausgewaschen und getrocknet werden, da es durch Einfluss des directen Sonnenlichts sich leicht in Quecksilberoxyd und Quecksilber zersetzt. — Auch auf das in Wasser unlösliche Mercurochlorid (Calomel) wirkt Kalilauge in einer der obigen entsprechenden Weise zersetzend ein, wenn man in Wasser fein vertheiltes Mercurochlorid in überschüssige Kalilauge giesst, und hierauf auswäscht und trocknet.

Versuch. Man setze zu einer kalten Lösung eines Kupfersalzes z. B. Kupfersulfat, eine Lösung von Kaliumhydroxyd in geringem Ueberschuss, wasche den blauen Niederschlag schnell mit kaltem Wasser aus und trockne ihn bei gewöhnlicher Temperatur (schon bei 100° zersetzt er sich leicht in Kupferoxyd und Wasser). Nach dem Trocknen erscheint das Kupferhydroxyd als grünblaue Masse. Zu bemerken ist in Betreff der Darstellung des Kupferhydroxyds, dass ein basisches Kupfersalz von grüner Farbe erscheint, sobald man das Alkali nicht im Ueberschuss anwendet. Die Wechselwirkung zwischen Kupfersalzen und Kaliumhydroxyd wird durch die Gleichung

$$CuSO_4 + K_2H_2O_2 = K_2SO_4 + CuH_2O_2$$

ausgedrückt.

Versuch. Versetzt man eine Lösung eines Kupfersalzes allmählich mit Ammoniak, so bildet sich zuerst ein grüner Niederschlag eines basischen Salzes, der bei weiterem vorsichtigem Zusatz von Ammoniak sich in blaues Kupferhydroxyd verwandelt; der bis hierher stattfindende chemische Process kann, wenn man wässeriges Ammoniak als Ammoniumhydroxyd

$$(H_3N + H_2O = H_4NHO = AmHO)$$

auffasst, durch die Gleichung

$$CuSO_4 + Am_2H_2O_2 = Am_2SO_4 + CuH_2O_2$$

ausgedrückt werden. Wird nun Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, so löst sich der entstandene Niederschlag mit intensiv blauer Farbe

wieder auf, indem sich eine eigenthümliche Verbindung, Kupferoxyd-Ammoniak, bildet. Dieses eigenthümliche Verhalten der Kupferverbindungen gegen Ammoniak kann man als Erkennungsmittel für Kupfer in der analytischen Chemie anwenden, insofern als Wasser, welches eine ungemein kleine Menge eines Kupfersalzes gelöst enthält, bei Zusatz von Ammoniak merklich blau gefärbt wird. Das Kupferoxyd-Ammoniak besitzt — nebenbei bemerkt — die merkwürdige Eigenschaft, Cellulose, z. B. Papier, aufzulösen; wird Ammoniak durch eine Säure neutralisirt, so scheidet sich die Cellulose in amorphem Zustande wieder ab.

Versuch. Zu einer Lösung von Bleinitrat setze man Kali, Natron oder Ammoniak im Ueberschuss, und koche den Niederschlag, der im Anfange noch etwas basisches Salz enthält, längere Zeit mit verdünnter Kalilauge aus; durch die Wechselwirkung zwischen Bleinitrat und z. B. Kali bildet sich Kaliumnitrat und Bleihydroxyd, nach der Gleichung

$$Pb\,N_2\,O_6 + K_2\,H_2\,O_2 = 2\,KNO_3 + Pb\,H_2\,O_2.$$

Zu beachten ist, dass Bleioxyd sowie Bleihydroxyd sich in heissem Kali lösen und eine Verbindung bilden, in welcher Blei das elektronegative Radical ist; durch Zink oder Zinn lässt sich das Blei metallisch ausscheiden.

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Zinknitrat (Zinksulfat und Zinkchlorid zersetzen sich weniger vollständig) Kali in unzureichender Menge, so erhält man einen Niederschlag von Zinkhydroxyd, während Kaliumnitrat in der Lösung bleibt; durch sorgfältiges Auswaschen wird der Niederschlag von dem anhaftenden Zinknitrat gereinigt. Ueberschüssiges Kali löst den Niederschlag zu Zinkoxyd-Kali auf. Die Wechselwirkung zwischen Kali und Zinknitrat lässt sich durch die Gleichung

$$Zn\,N_2\,O_6 + K_2\,H_2\,O_2 = 2\,KNO_3 + Zn\,H_2\,O_2$$

darstellen.

Versuch. Wenn zu einer Lösung von Nickelsulfat Kali oder Natron gesetzt wird, so erhält man einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen hellgrünen Niederschlag von Nickelhydroxydul, $Ni\,H_2\,O_2$. Die Wechselwirkung zwischen Kali und Nickelsulfat findet nach der Gleichung

$$Ni\,SO_4 + K_2\,H_2\,O_2 = K_2\,SO_4 + Ni\,H_2\,O_2$$

statt. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht zuerst eine grünliche Trübung, welche bei weiterem Zusatz von Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit gelöst wird.

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Kobaltnitrat Kali, so erhält man ein basisches Salz als gallertartigen, blauen Niederschlag, der beim Erhitzen leicht durch weitere Zersetzung missfarbig wird.

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Manganosulfat ($MnSO_4$) Kali, Natron oder Ammoniak, so erhält man einen weissen Niederschlag von Manganhydroxydul, der sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in braunes Manganhydroxyd verwandelt.

Versuch. Man bereite eine Lösung von reinem Ferrosulfat in ausgekochtem Wasser und setze dazu eine ausgekochte Lösung von Kaliumhydroxyd — das Auskochen ist zur Entfernung alles freien Sauerstoffs nothwendig, da die Ferrosalze mit Begierde Sauerstoff anziehen und sich in Ferrisalze verwandeln. Sobald der Zutritt von Luft mit aller Vorsicht ferngehalten wird, so kann man das Eisenhydroxydul als ein weisses Pulver erhalten, welches bei Luftzutritt durch Grün in Braun übergeht, indem es sich zuerst in Eisenhydroxyduloxyd und sodann in Eisenhydroxyd verwandelt.

Versuch. Zu einer Lösung von Ferrisulfat (schwefelsaurem Eisenoxyd) setze man Kali, Natron oder Ammoniak im Ueberschuss: man erhält einen braunen, voluminösen Niederschlag, der nach dem Auswaschen getrocknet eine dunkelbraune, dem Brauneisenstein ähnliche Substanz bildet. Der Austausch zwischen dem Kalium und Eisen wird ausgedrückt durch die Gleichung

$$Fe_2S_3O_{12} + K_6H_6O_6 = K_6S_3O_{12} + Fe_2H_6O_6 = 3\,K_2SO_4 + Fe_2H_6O_6;$$

der Austausch zwischen Ammonium und Eisen bei Anwendung von Ammoniak würde nach der Gleichung

$$Fe_2S_3O_{12} + 6(H_3N + H_2O) = Fe_2S_3O_{12} + Am_6H_6O_6 = 3\,AmSO_4 + Fe_2H_6O_6$$

stattfinden.

Versuch. Setzt man zu einer Lösung eines Chromsalzes, z. B. zu Chromalaun, Kali oder Natron, so erhält man, sobald letztere nicht im Ueberschuss zugesetzt sind, einen graublauen Niederschlag von Chromhydroxyd, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur mit grüner Farbe löslich ist, durch längeres Kochen aber als Gallerte ausgeschieden wird. Durch Ammoniak wird ebenfalls das Chromhydroxyd gefällt, durch einen Ueberschuss aber nicht aufgelöst. Gleichung der Wechselwirkung:

$$Cr_2S_3O_{12}, K_2SO_4 + 6\,KHO = 4\,K_2SO_4 + Cr_2H_6O_6.$$

Versuch. Wenn man zu einer Lösung des gewöhnlichen Thonerdealauns Ammoniak setzt, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat), welcher in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nur sehr wenig löslich ist: der Niederschlag enthält stets eine kleine Menge Schwefelsäure. Reines Aluminiumhydroxyd erhält man dagegen durch Anwendung von Aluminiumnitrat oder von Aluminiumchlorid. Auch durch Zusatz von Kali oder Natron erhält man das Aluminiumhydroxyd, doch ist dabei zu beachten, dass

dieser Körper in einem Ueberschuss von Kali oder Natron löslich ist, indem dadurch Kalium- oder Natriumaluminat, also eine salzartige Verbindung, in welcher das Aluminium elektronegativ ist, entsteht. Die Wechselwirkung findet nach der für Chrom und Eisen geltenden Gleichung statt.

Versuch. Aus einer Lösung von Magnesiumsulfat wird durch Kali oder Natron alles Magnesium als Magnesiumhydroxyd gefällt, nach der Gleichung

$$MgSO_4 + K_2H_2O_2 = K_2SO_4 + MgH_2O_2.$$

Ammoniak bewirkt ebenfalls eine Fällung von Magnesiumhydroxyd; es bleibt aber stets ein Theil des Magnesiums in der Lösung, da das neu gebildete Ammoniumsalz sehr gern mit dem entsprechenden Magnesiumsalze ein Doppelsalz bildet.

Versuch. Eine nicht allzu verdünnte Lösung eines Calciumsalzes, z. B. Calciumchlorid, giebt mit Kali oder Natron einen Niederschlag von Calciumhydroxyd:

$$CaCl_2 + K_2H_2O_2 = 2KCl + CaH_2O_2.$$

Dieser Niederschlag kann in sehr verdünnten Lösungen nicht eintreten, da Calciumhydroxyd noch einigermaassen (1 Thl. in 1000 Thln.) in Wasser löslich ist. Durch Ammoniak wird keine Fällung bewirkt.

Versuch. Baryumsalze, z. B. Baryumchlorid, geben nur in concentrirten Lösungen und zwar auch nur in der Kälte mit Alkalien einen Niederschlag, da Baryumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur in circa 20 Thln. kaltem und in 6 Thln. heissem Wasser löslich ist. Aehnlich verhalten sich die Strontiumsalze.

Versuch. In einer Reibschale reibe man ein Gemenge eines Ammoniumsalzes, z. B. Ammoniumchlorid, mit einem Stück Kali und etwas Wasser zusammen: der Geruch verräth das Freiwerden von Ammoniak, desgleichen wird (S. 91) ein über die Schale gehaltenes rothes Lackmuspapier blau, und ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab wird von weissen Nebeln umgeben. Dieselbe Einwirkung zeigt Ammoniumsulfat mit Kali, oder Ammoniumchlorid mit Kalk, Baryt oder mit Bleioxyd, dagegen nicht mit Kupferoxyd, Eisenoxyd und anderen; auch ist die Löslichkeit des als Zersetzungsproduct erscheinenden Salzes von Bedeutung; so wirkt z. B. Bleioxyd auf Ammoniumsulfat, weil das Bleisulfat unlöslich ist, nicht ein. Die Gleichungen für die Wechselwirkung von Ammoniumchlorid und Kalk sowie von Ammoniumsulfat und Kali sind:

$$(H_4N)_2Cl_2 + CaH_2O_2 = CaCl_2 + [(H_4N)_2H_2O_2 =] \; 2H_3N + 2H_2O,$$
$$(H_4N)_2SO_4 + K_2H_2O_2 = K_2SO_4 + [(H_4N)_2H_2O_2 =] \; 2H_3N + 2H_2O,$$

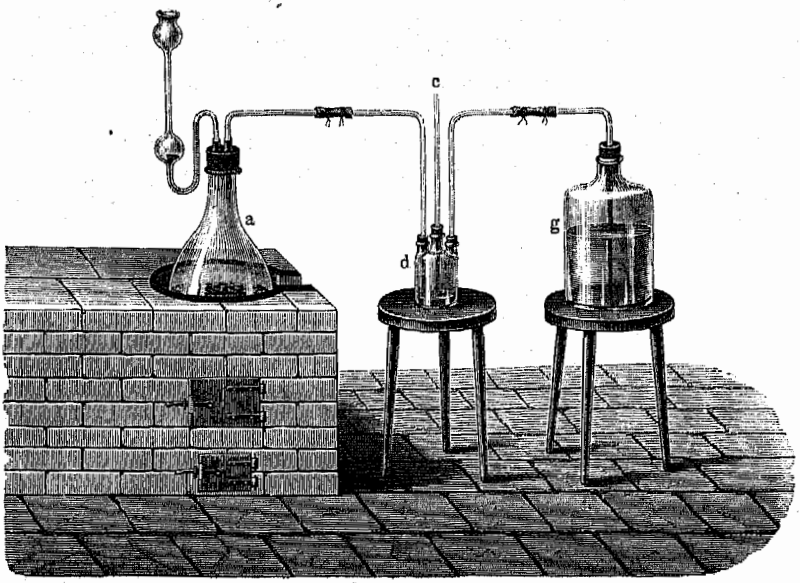
wobei zu beachten ist, dass nach S. 33 und S. 91 Ammoniumhydroxyd im Momente der Ausscheidung stets in Ammoniak und Wasser zerfällt:

$$H_4NHO = H_3N + H_2O.$$

Auf die vorhergehende Wechselwirkung zwischen starken Basen und Ammoniumsalzen stützt sich die Darstellung des wässerigen Ammoniaks (Salmiakgeist) und des gasförmigen Ammoniaks.

Versuch. In einen Kolben giesse man ein Gemisch von 1 Thl. Salmiak, 2 Thln. gelöschtem Kalk und 6 Thln. Wasser; den Kolben versehe man mit einem Sicherheitsrohr und einem Gasleitungsrohr, und leite das durch Erwärmen des Kolbens entstehende Ammoniakgas durch

Fig. 27.

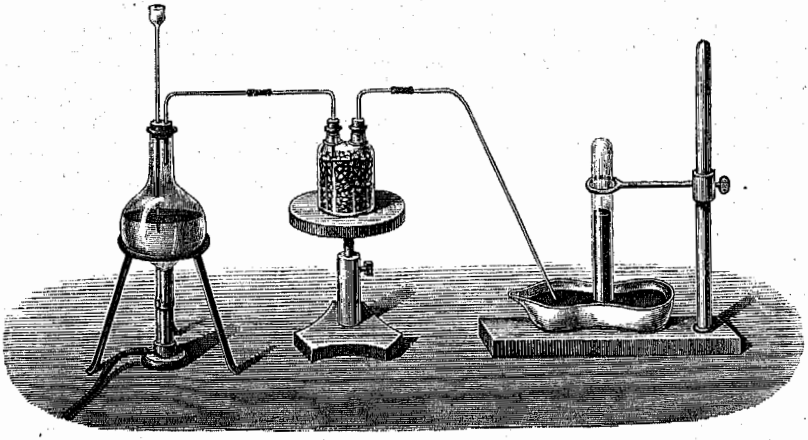


eine kleine mit Wasser gefüllte und mit einer Sicherheitsröhre versehene Waschflasche und von da bis an den Boden einer mit Wasser gefüllten Flasche. Das Gas wird von dem Wasser begierig aufgenommen. Das Gasleitungsrohr muss bis an den Boden der Flasche reichen, weil das specifische Gewicht des Ammoniakwassers geringer ist als das des reinen Wassers; auch muss die Anbringung der Sicherheitsröhren nicht versäumt werden, da bei einem momentanen Schwächerwerden des Gasstromes das Wasser sehr leicht in den Kolben zurückgedrängt werden würde.

Versuch. Um trockenes Ammoniakgas darzustellen, destillirt man entweder concentrirtes Ammoniakwasser oder stellt das Ammoniakgas nach der im vorigen Versuche gezeigten Methode dar. Das Gas leitet man, um es zu trocknen, durch eine mit Stücken von gebranntem Kalk

gefüllte Flasche, da Schwefelsäure sich mit Ammoniak direct zu Ammoniumsulfat verbinden würde, und Calciumchlorid ebenfalls das Ammo-

Fig. 28.



niak begierig verschluckt. Aus dieser letzteren Flasche leitet man das Gas in einen mit Quecksilber gesperrten Cylinder. Auch bei diesem Versuche muss die Anbringung einer Sicherheitsröhre nicht unterlassen werden.

Versuch. Fügt man zu einer Lösung von Natriumsulfat Barytwasser so erfolgt ein Niederschlag von Baryumsulfat, während Natriumhydroxyd im Wasser gelöst bleibt:

$$Na_2SO_4 + BaH_2O_2 = BaSO_4 + Na_2H_2O_2.$$

Der Grund für diese Umtauschung des Natriums und Baryums liegt in dem Umstande, dass Baryumsulfat in Wasser völlig unlöslich ist.

Versuch. Wenn man eine Lösung von Natriumcarbonat längere Zeit unter häufigem Umschütteln in einem verschlossenen Gefässe mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk) in Berührung lässt, so bildet sich durch Umtausch des Natriums mit dem Calcium eine Lösung von Natriumhydroxyd, während der Bodensatz aus Calciumcarbonat besteht:

$$Na_2CO_3 + CaH_2O_2 = CaCO_3 + Na_2H_2O_2.$$

Die Zersetzung erfordert bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit; kürzer ist das Verfahren, wenn man Siedehitze anwendet. Günstig wirkt ferner die Anwendung von viel Wasser, da concentrirte Lösungen des Carbonats nicht vollständig oder gar nicht durch Kalk zersetzt werden; umgekehrt entzieht concentrirte Lauge dem Calciumcarbonat die Säure. Auf die obige Wechselwirkung zwischen den Carbonaten der Alkalien und

Calciumhydroxyd stützt sich die technische Darstellungsweise von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd.

Versuch. Man löse 1 Thl. Kaliumcarbonat (gereinigte Potasche) in einem mit gut schliessendem Deckel versehenen eisernen Kessel in 12 Thln. siedendem Wasser auf, und setze während des Siedens gut gelöschten Kalk in kleinen Portionen so lange hinzu, bis nach dem Absetzen des Kalkes eine Probe der Flüssigkeit mit Salzsäure nicht mehr aufbraust. Nachdem der Kalk sich vollständig abgesetzt hat, wird die Kalilauge vermittelst eines mit Wasser gefüllten Schenkelhebers von dem Bodensatze abgelassen, hierauf durch rasches Sieden in einem eisernen Gefässe concentrirt, und zuletzt (da Eisen das glühende Kali unter Freiwerden von Kalium zersetzt) in einem silbernen Tiegel geschmolzen.

17. Wechselwirkung von Salzen mit Salzen.

Versuch. Fügt man zu (in Wasser unlöslichem) Calciumcarbonat eine Lösung von Natriumchlorid, so bemerkt man keine Einwirkung, während doch Calciumcarbonat und Wasserstoffchlorid (Salzsäure) nach S. 175 in Wechselwirkung treten, so dass der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Natrium des Natriumchlorids in Austausch tritt.

Versuch. Fügt man zu einer Lösung von Calciumchlorid eine Lösung von Natriumcarbonat, so erhält man einen in Wasser unlöslichen Niederschlag von Calciumcarbonat und eine wässerige Lösung von Natriumchlorid, nach der Gleichung

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = Na_2Cl_2 + CaCO_3.$$

Versuch. Fügt man zu einer Lösung von Kaliumsulfat eine Lösung von Baryumchlorid, so erhält man durch Vertauschung der beiden Metalle unlösliches Baryumsulfat und eine Lösung von Kaliumchlorid, nach der Gleichung

$$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + K_2Cl_2,$$

während man doch erwarten sollte, dass Kaliumsulfat, entstanden durch Einwirkung der stärksten Basis (Kaliumhydroxyd) auf die stärkste Säure (Schwefelsäure), den auf Zersetzung der Verbindung hinzielenden Bestrebungen anderer Körper den stärksten Widerstand entgegensetzen würde.

Versuch. Eine Lösung von Zinksulfat äussert keine Einwirkung auf eine Lösung von Natriumchlorid.

Durch die vier vorhergehenden Versuche wird man veranlasst zu vermuthen, dass auch andere Körper sich ähnlich verhalten, und dass also

1) in Bezug auf die Wechselwirkung von zwei Salzen die sogenannte Stärke der entsprechenden Säuren und Basen von geringer Bedeutung ist;

2) dass Salze von verschiedenem Aggregatzustande keine oder nur langsame Wirkung auf einander ausüben;
3) dass zwei Salze, welche beide gelöst, also von gleichem Aggregatzustande sind, mit einander in Wechselwirkung treten, sobald die durch Vertauschung ihrer Metalle entstehenden Salze von verschiedenem Aggregatzustande sind, d. h. das eine in Wasser löslich, das andere in Wasser unlöslich ist.

Die nachstehenden Versuche haben den Zweck, die obigen drei vorläufig als Hypothesen hingestellten Sätze entweder als allgemein geltende Gesetze zu beweisen, oder durch die Erfahrung zu widerlegen.

Da für die beabsichtigte Untersuchung die Kenntniss der Löslichkeit der Salze in Wasser von grosser Wichtigkeit ist, so möge zunächst eine Uebersicht derjenigen normalen Salze folgen, welche in Wasser unlöslich oder höchst schwierig löslich sind.

Unlöslich in Wasser sind:

1. Die Chloride $AgCl$ und Hg_2Cl_2; schwer löslich ist $PbCl_2$;
2. die Jodide AgJ, HgJ_2, PbJ_2;
3. die Sulfate $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$; $CaSO_4$ ist schwer löslich;
4. die Carbonate von allen Metallen, mit Ausnahme derjenigen der Alkalien;
5. die normalen Chromate, Borate, Phosphate von allen Metallen, mit Ausnahme derjenigen der Alkalien.

Leicht löslich in Wasser sind:

1. Alle normalen Nitrate;
2. die meisten Chloride mit Ausnahme von $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$;
3. die Sulfate mit Ausnahme von $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, $CaSO_4$;
4. die Carbonate, Chromate und Phosphate der Alkalien.

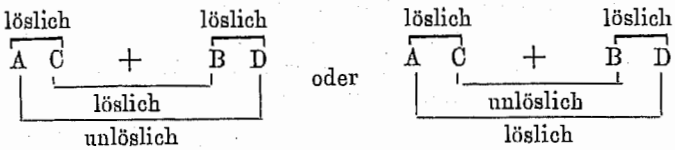
Die folgenden Versuche sollen als Auflösungen dienen für Aufgaben von der Form: zwei Salze zu finden, durch deren Wechselwirkung sich ein bestimmtes Salz bilden lässt. Die Bedingungen für die Möglichkeit der Ausführung derartiger Aufgaben sind: 1) dass beide zu suchenden Salze in Wasser löslich sind; 2) dass das eine der zu suchenden Salze den positiven Bestandtheil, das andere den negativen Bestandtheil des verlangten Salzes hat; 3) dass die Verbindung des negativen Bestandtheils des ersten Salzes mit dem positiven Bestandtheil des zweiten Salzes in Bezug auf Löslichkeit dem verlangten Salze entgegengesetzt sei. Ist z. B. die Aufgabe gestellt: „Kupferchlorid darzustellen", so hat man ein lösliches Kupfersalz zu einem löslichen Chlorid zu fügen, also z. B. Kupfersulfat oder Kupfernitrat zu Natriumchlorid oder Baryumchlorid; da ferner das darzustellende Kupferchlorid in Wasser löslich ist, so muss das Salz, welches den negativen Bestandtheil des Kupfer-

$CuSO_4$ $NaCl$

salzes und den positiven des Chlorids hat, in Wasser unlöslich sein; es kann also das lösliche Kupfersalz nicht Kupfersulfat sein, wenn das lösliche Chlorid Natriumchlorid wäre, weil das hierdurch entstehende Natriumsulfat in Wasser löslich ist; dagegen würde durch Zusammmengiessen von Kupfersulfat mit Baryumchlorid das verlangte Kupferchlorid als Lösung erscheinen, während Baryumsulfat als unlöslich den Niederschlag bilden würde:

$$CuSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + CuCl_2.$$

Die obigen Bedingungen lassen sich, unter der Voraussetzung, dass A und B positive Bestandtheile, dagegen C und D negative Bestandtheile von Salzen sind, in folgender Weise versinnlichen:



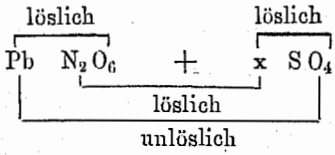
Einfacher ist die Lösung derartiger Aufgaben, wenn eines der anzuwendenden Salze gegeben ist; z. B. „ein Salz zu finden, welches durch Wechselwirkung mit Bleinitrat Bleisulfat giebt". Das zu suchende Salz muss nach den vorigen Erörterungen ein lösliches Sulfat sein, und zwar von einem Metalle, dessen Nitrat löslich ist; da nun alle Nitrate löslich sind, so kann man mit jedem löslichen Sulfate die gegebene Aufgabe lösen, z. B.:

$$PbN_2O_6 + K_2SO_4 = K_2N_2O_6 + PbSO_4$$

oder

$$PbN_2O_6 + ZnSO_4 = ZnN_2O_6 + PbSO_4.$$

Obige Aufgabe lässt sich in folgender Weise veranschaulichen:



A. Aufgaben betreffend die Bildung unlöslicher Salze.

1) Aufgaben betreffend die Bildung der unlöslichen oder schwer löslichen Chloride Silberchlorid, Mercurochlorid und Bleichlorid.

Versuch. Man versetze eine Lösung von Silbernitrat mit Natriumchlorid so lange als ein Niederschlag erfolgt; der Niederschlag ist Silberchlorid, eine weisse, käsige Masse, welche in Wasser völlig löslich ist,

dagegen löslich in Ammoniak. Die Vertauschung des Silbers mit dem Natrium findet nach der Gleichung

$$AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + AgCl$$

statt. — An der Stelle von Natriumchlorid könnte man auch jedes andere in Wasser lösliche Chlorid anwenden; da die Nitrate überhaupt löslich sind, so weicht die Erscheinung nicht wesentlich ab.

Versuch. Zur Ausscheidung des Silberchlorids könnte man ferner auch Silbersulfat anwenden (zu beachten ist hierbei, dass es in Wasser nicht besonders leicht löslich ist, 1 Thl. in 87 Thln.); setzt man z. B. zu einer Lösung von Silbersulfat eine Lösung von Kupferchlorid, so erhält man einen Niederschlag von Silberchlorid und eine Lösung von Kupfersulfat, nach der Gleichung

$$Ag_2SO_4 + CuCl_2 = CuSO_4 + Ag_2Cl_2.$$

Versuch. Setzt man dagegen zu einer Lösung von Silbersulfat Baryumchlorid, so erhält man Baryumsulfat und Silberchlorid, welche beide in Wasser unlöslich sind. Man würde in diesem Falle die beiden Körper von einander trennen können, wenn man sie mit Ammoniak behandelte, wobei das Silberchlorid sich auflöst, während das Baryumsulfat ungelöst bleibt.

Versuch. Eine Lösung von Mercuronitrat (salpetersaurem Quecksilberoxydul) wird mit Natriumchlorid oder Ammoniumchlorid versetzt; der dadurch entstehende Niederschlag ist Mercurochlorid (Calomel), während die Flüssigkeit eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumnitrat darstellt:

$$Hg_2N_2O_6 + (H_4N)_2Cl_2 = (H_4N)_2N_2O_6 + Hg_2Cl_2 = 2\,AmNO_3 + Hg_2Cl_2.$$

Versuch. Zur Darstellung von Bleichlorid wähle man ein lösliches Bleisalz, Bleinitrat — gewöhnlich wendet man zu solchen Zwecken das in Wasser lösliche Bleiacetat oder essigsaure Bleioxyd der organischen Chemie an — und versetze die concentrirte Lösung desselben mit irgend einem in Wasser löslichen Chlorid, z. B. Calciumchlorid: die Zersetzung findet in der Weise statt, dass Bleichlorid als Niederschlag und Calciumnitrat als Lösung entstehen:

$$PbN_2O_6 + CaCl_2 = CaN_2O_6 + PbCl_2.$$

Das Bleichlorid löst sich in ungefähr 135 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und bedarf noch bei weitem mehr Wasser, wenn dasselbe Salzsäure enthält; dagegen ist es in concentrirter Salzsäure, namentlich in heisser, ziemlich leicht löslich; beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich das Bleichlorid in Krystallblättchen aus.

2) Aufgaben betreffend die Bildung der unlöslichen oder schwer löslichen Jodide Silberjodid, Quecksilberjodid, Bleijodid.

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Silbernitrat Kaliumjodid, so erhält man einen blassgelben Niederschlag von Silberjodid, während Kaliumnitrat gelöst wird:

$$AgNO_3 + KJ = KNO_3 + AgJ.$$

Zu bemerken ist, dass Silberjodid in concentrirtem Kaliumjodid, sowie in Kalium- oder Natriumchlorid ziemlich reichlich löslich ist.

Versuch. Man bereite sich eine Lösung von 1 Mol. Quecksilberchlorid und eine Lösung von 2 Mol. Kaliumjodid (also in dem Verhältnisse von 271 zu 332) und mische beide zusammen: man erhält einen scharlachrothen Niederschlag von Quecksilberjodid, während Kaliumchlorid in Wasser gelöst ist. Man hat bei diesem Versuche darauf zu achten, dass beide zuerst genannten Salze in dem angegebenen Verhältnisse mit einander gemischt werden, da das Quecksilberjodid sowohl in einem Ueberschuss des Quecksilbersalzes als auch in einem Ueberschuss des Kaliumjodids löslich ist. Die Wechselwirkung zwischen Quecksilberchlorid und Kaliumjodid wird durch die Gleichung

$$HgCl_2 + K_2J_2 = K_2Cl_2 + HgJ_2$$

ausgedrückt. Löst man Quecksilberjodid in einer mässig verdünnten Lösung von Kaliumjodid und lässt erkalten, so scheidet sich das Quecksilberjodid in deutlichen Krystallen aus. Durch Erhitzen geht das rothe Quecksilberjodid, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, in die gelbe Modification über in Krystallen des gerad-rhombischen Systems, während die Krystalle der rothen Modification dem regulären System angehören. Die gelben Krystalle gehen bei gewöhnlicher Temperatur durch geringe Veranlassung (z. B. Erschütterung) in die rothe Modification über. — Statt des Quecksilberchlorids kann man zum Zweck der Darstellung von Quecksilberjodid auch Mercurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd) anwenden.

Versuch. Setzt man zu einer mässig verdünnten Lösung von Kaliumjodid eine Lösung von Bleinitrat, so erhält man einen Niederschlag von Bleijodid in Form von goldgelben biegsamen Blättchen. Man muss bei der Fällung einen Ueberschuss des Bleisalzes vermeiden, da sich sonst leicht Bleioxyd-Jodblei, welches ebenfalls eine gelbe Farbe besitzt, beimischt. Das Bleijodid ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser jedoch in dem Verhältnisse 1 von Thl. zu circa 200 Thln. löslich; auch in concentrirtem Kaliumjodid ist es löslich.

3) Aufgaben betreffend die Bildung der unlöslichen oder schwerlöslichen Sulfate Baryumsulfat, Strontiumsulfat, Bleisulfat und Calciumsulfat.

Versuch. Setzt man zu einer Lösung eines Baryumsalzes, z. B. Baryumchlorid, eine Lösung eines Sulfats, so vertauschen beide Lösungen ihre Metalle, und man erhält auch bei der grössten Verdünnung einen Niederschlag von Baryumsulfat, während das Chlorid des anderen Metalles in der Lösung bleibt:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = Na_2Cl_2 + BaSO_4.$$

Der Niederschlag ist in Säuren unlöslich. Diese Reaction findet in der analytischen Chemie sowohl zur Ermittelung von Schwefelsäure oder Sulfaten, als auch zur Ermittelung von Baryumverbindungen Anwendung.

Versuch. Eine nicht allzusehr verdünnte Lösung eines Strontiumsalzes, z. B. Strontiumnitrat, giebt mit der Lösung eines Sulfats vermischt, z. B. mit Natriumsulfat, einen Niederschlag von Strontiumsulfat:

$$SrN_2O_6 + Na_2SO_4 = Na_2N_2O_6 + SrSO_4.$$

Ist die Lösung des Strontiumsalzes sehr verdünnt, so kommt der Niederschlag sehr langsam, oft erst nach Stunden; die Fällung kann beschleunigt werden durch Erwärmen oder durch Zusatz von Alkohol. Der Niederschlag von Strontiumsulfat, ebenso wie von Baryumsulfat, erfolgt auch, obgleich langsam, durch Zusatz von Gypswasser, d. h. einer Lösung von Calciumsulfat, da Strontiumsulfat weit weniger löslich ist, als Calciumsulfat.

Versuch. Eine Lösung von Bleinitrat zersetzt sich mit löslichen Sulfaten in ganz ähnlicher Weise, wie die Lösungen von Baryum- und Strontiumsalzen, nach der Gleichung

$$PbN_2O_6 + Na_2SO_4 = Na_2N_2O_6 + PbSO_4.$$

Versuch. Da das Calciumsulfat oder der Gyps, $CaSO_4$, $2H_2O$, sich in ungefähr 400 Gewthln. Wasser löst, so können Lösungen von Calciumsalzen mit Lösungen von Sulfaten keinen Niederschlag geben, sobald eine grosse Menge Wassers gegenwärtig ist; auch concentrirtere Lösungen geben nicht immer augenblicklich einen Niederschlag; Erwärmen oder Zusatz von Alkohol befördert den Absatz. Mit Gypswasser können Calciumsalze keinen Niederschlag geben, während Baryum-, Strontium- und Bleisalze durch Gypswasser zersetzt werden.

4) Aufgaben betreffend die Bildung der unlöslichen Carbonate der nicht-alkalischen Metalle.

Versuch. Calciumcarbonat entsteht, wenn ein lösliches Calciumsalz mit einem löslichen Carbonat, am besten Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, vermischt wird, z. B.:

$$Ca\,Cl_2 + Na_2\,C\,O_3 = Na_2\,Cl_2 + Ca\,C\,O_3.$$

Versuch. Baryumcarbonat bildet sich durch Vermischung z. B. von Baryumchlorid mit Natriumcarbonat:

$$Ca\,Cl_2 + Na_2\,C\,O_3 = Na_2\,Cl_2 + Ba\,C\,O_3.$$

Versuch. Strontiumcarbonat erhält man durch Vermischung von Strontiumnitrat und Kaliumcarbonat:

$$Sr\,N_2\,O_6 + K_2\,C\,O_3 = K_2\,N_2\,O_6 + Sr\,C\,O_3.$$

Versuch. Wenn man eine Lösung von Magnesiumsulfat mit Natriumcarbonat vermischt, so bildet sich normales Magnesiumcarbonat und Natriumsulfat. Wird die Fällung in heissem Wasser vorgenommen, so geht ein Theil des Kohlensäureanhydrits fort, und es bleibt eine Masse zurück, welche nach dem Trocknen ein äusserst zartes Pulver von sehr geringem Gewicht darstellt und als eine Verbindung von normalem Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxyd betrachtet werden kann (*Magnesia alba*).

Versuch. Wenn Zinksulfat kalt mit einem Alkalicarbonat vermischt wird, so entsteht eine durchscheinende Gallerte, welche sich bald unter Ausscheidung von Kohlensäureanhydrit in ein undurchsichtiges Pulver verwandelt. Die Ausscheidung des Kohlensäureanhydrits wird durch Kochen befördert. Nach dem Trocknen stellt das Zinkcarbonat ein lockeres dem *Magnesia alba* ähnliches Pulver dar von der Zusammensetzung

$$2\,Zn\,CO_3,\ 3\,Zn\,H_2\,O_2.$$

Es haben also bei der Bildung des Zinkcarbonats verschiedene Processe stattgefunden: 1) die Wechselwirkung von Zinksulfat mit Natriumcarbonat, wodurch Natriumsulfat und normales Zinkcarbonat entsteht; 2) die Ausscheidung von Kohlensäureanhydrit, und 3) die Aufnahme von Wasser an der Stelle des ausgeschiedenen Kohlensäureanhydrits.

Versuch. Durch Vermischen einer kalten Lösung von Natriumcarbonat und einer kalten Lösung eines Kupferoxydsalzes entsteht unter Kohlensäureentwickelung ein grünblauer Niederschlag, welcher allmählich beim Auswaschen, oder schneller durch Erwärmen sich in ein basisches Salz verwandelt, welches von derselben Zusammensetzung ist, wie der in der Natur vorkommende Malachit, $Cu\,C\,O_3$, $Cu\,H_2\,O_2$; es ist

also bei der Bildung dieses Salzes zuerst das normale Carbonat entstanden, welches darauf Kohlensäureanhydrit verloren und Wasser aufgenommen hat.

Versuch. Eine Lösung von Silbernitrat giebt mit Natriumcarbonat einen hellgelben Niederschlag von Silbercarbonat, welcher im Licht oder bei gelindem Erwärmen sich zersetzt. Die Wechselwirkung zwischen dem Natriumcarbonat und dem Silbernitrat findet statt nach der Gleichung

$$Ag_2N_2O_6 + Na_2CO_3 = Na_2N_2O_6 + Ag_2CO_3.$$

Versuch. Wird eine Lösung von Bleinitrat in der Kälte mit Ammoniumcarbonat vermischt, so erhält man einen weissen Niederschlag von normalem Bleicarbonat; wird dagegen die Fällung in der Siedehitze vorgenommen, so erhält man ein basisches Carbonat.

Versuch. Eine Lösung von Manganosulfat giebt mit einer Lösung eines Alkalicarbonats einen weissen Niederschlag von normalem Mangancarbonat ($MnCO_3$), welcher sich nach dem Trocknen durch Einfluss der Luft nicht verändert; dagegen wird es im feuchten Zustande an der Luft bräunlich, indem ein Theil desselben sich in Manganhydroxyd verwandelt. Es muss daher die Auswaschung des weissen Niederschlags mit ausgekochtem Wasser und das Austrocknen im luftleeren Raum geschehen.

Versuch. Giesst man eine in ausgekochtem Wasser hergestellte Lösung von reinem Ferrosulfat in eine luftfreie Lösung von Natriumcarbonat, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag von basischem Ferrocarbonat, welcher an der Luft sich schnell unter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäureanhydrit, indem er durch Grün in Braun übergeht, in Eisenhydroxyd verwandelt.

Versuch. Durch Vermischen von Nickelsulfat mit Natriumcarbonat erhält man einen apfelgrünen Niederschlag von basischem Nickelcarbonat, während Kohlensäureanhydrit frei wird.

Versuch. Wird Kobaltnitrat mit Natriumcarbonat in der Kälte behandelt, so bildet sich unter Ausscheidung von Kohlensäureanhydrit ein rosenrother Niederschlag von basischem Kobaltcarbonat.

Versuch. Wird die blaue Lösung von Chromsulfat, oder Chromalaun mit Natriumcarbonat versetzt, so erhält man als Niederschlag ein hellgrünblaues Pulver von basischem Chromcarbonat. Aus der grünen Modification des Chromsulfats wird dagegen nur Chromhydroxyd gefällt, indem alles Kohlensäureanhydrit entweicht.

Versuch. Da Carbonate, welche dem Aluminiumoxyd und dem Eisenoxyd entsprechen, nicht existiren, so entstehen beim Vermischen von Aluminium- oder Ferrisalzen mit Natriumcarbonat die entsprechenden Hydroxyde, indem hierbei alles Kohlensäureanhydrit frei wird.

5) Aufgaben betreffend die Bildung der unlöslichen Chromate der nicht-alkalischen Metalle.

Versuch. Fügt man zu einer Lösung von Bleinitrat eine Lösung von Kaliumchromat, so erhält man einen intensiv gelben Niederschlag von normalem Bleichromat, während Kaliumnitrat in der Lösung bleibt:

$$Pb N_2 O_6 + K_2 Cr O_4 = K_2 N_2 O_6 + Pb Cr O_4.$$

Versuch. Eine Lösung von Baryumchlorid giebt mit einer Lösung von Kaliumchromat einen hellgelben Niederschlag von Baryumchromat und gelöstes Kaliumchlorid:

$$Ba Cl_2 + K_2 Cr O_4 = K_2 Cl_2 + Ba Cr O_4.$$

Versuch. Fügt man zu einer Lösung von Silbernitrat eine Lösung von Kaliumbichromat, so erhält man einen rothen Niederschlag von Silberbichromat, und eine Lösung von Kaliumnitrat:

$$K_2 Cr_2 O_7 + Ag_2 N_2 O_6 = Ag_2 Cr_2 O_7 + K_2 N_2 O_6.$$

B. Aufgaben betreffend die Bildung löslicher Salze.

1) Aufgaben betreffend die Bildung der löslichen Nitrate.

Nach dem früher aufgestellten Schema hat man, um diesen Zweck zu erreichen, sobald es sich um das Nitrat eines bestimmten Metalles, z. B. Kaliumnitrat, handelt, die Lösungen von zwei Salzen, eines Kaliumsalzes und eines Nitrats, in Wechselwirkung zu bringen; beide sind so auszuwählen, dass der negative Bestandtheil des Kaliumsalzes mit dem Metalle des Nitrats ein unlösliches Salz bildet. Da alle Kaliumsalze und alle Nitrate löslich sind, so ist man in der Wahl der Salze durchaus nicht beschränkt, und man hat daher nur die unlöslichen Salze der Reihe nach durchzugehen, und die Wahl der Salze nach den Bestandtheilen derselben zu treffen. Will man z. B. Baryumcarbonat als unlösliches Salz erzielen, so hat man Kaliumcarbonat und Baryumnitrat in Wechselwirkung zu bringen.

Versuch. Um Natriumnitrat als lösliches Salz in Folge einer Wechselwirkung von zwei Salzen zu erhalten, kann man zunächst in der Weise verfahren, dass, wie unter *A.* 1) ausgeführt ist, als Nebenproduct die unlöslichen oder schwerlöslichen Chloride Silberchlorid, Mercurochlorid und Bleichlorid entstehen. Man füge also zu einer Lösung von Natrium-

chlorid eine Lösung von Silbernitrat, so dass durch Vertauschung der Metalle Silberchlorid und Natriumnitrat entsteht:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Die Lösung des Natriumnitrats wird hierauf, nachdem sie von dem Silberchlorid durch Abgiessen oder Filtriren getrennt worden ist, eingedampft und durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht. Statt zu Natriumchlorid Silbernitrat zu setzen, kann man auch Mercuronitrat oder Bleinitrat hinzufügen. Im ersten Falle erhält man neben Natriumnitrat Mercurochlorid, im zweiten Falle Bleichlorid; doch ist hierbei zu beachten, dass das Natriumnitrat, da Bleichlorid, wenn auch wenig, doch immer noch löslich ist, leicht durch dieses Salz verunreinigt sein kann. Diese letzteren Wechselwirkungen werden durch die Gleichungen

$$Na_2Cl_2 + Hg_2N_2O_6 = Hg_2Cl_2 + Na_2N_2O_6$$

und

$$Na_2Cl_2 + PbN_2O_6 = PbCl_2 + Na_2N_2O_6$$

ausgedrückt.

Versuch. Um Natriumnitrat als lösliches Salz in Folge einer Wechselwirkung von zwei Salzen darzustellen, kann man ferner so verfahren, dass nach *A.* 2) unlösliche Jodide als Nebenproduct entstehen, nach den Gleichungen

$$NaJ + AgNO_3 = AgJ + NaNO_3,$$
$$Na_2J_2 + HgN_2O_6 = HgJ_2 + Na_2N_2O_6,$$
$$Na_2J_2 + PbN_2O_6 = PbJ_2 + Na_2N_2O_6.$$

Versuch. Um Natriumnitrat in Folge der Wechselwirkung von zwei Salzen zu erhalten, kann man 3) darauf hinwirken, dass die unlöslichen Sulfate als Nebenproduct entstehen:

$$Na_2SO_4 + BaN_2O_6 = BaSO_4 + Na_2N_2O_6,$$
$$Na_2SO_4 + SrN_2O_6 = SrSO_4 + Na_2N_2O_6,$$
$$Na_2SO_4 + PbN_2O_6 = PbSO_4 + Na_2N_2O_6,$$
$$Na_2SO_4 + CaN_2O_6 = CaSO_4 + Na_2N_2O_6;$$

zu bemerken ist in Betreff des letzteren Processes, dass das Calciumsulfat aus dem Lösungswasser zwei Moleküle Krystallwasser aufnimmt, und dass das gewonnene Natriumnitrat, da das Calciumsulfat in Wasser einigermaassen löslich ist, durch letzteres Salz verunreinigt werden würde.

Versuch. Zur Darstellung des Natriumnitrats könnte man 4) auch darauf hinwirken, dass unlösliche Carbonate als Nebenproducte entstehen, z. B.:

$$Na_2CO_3 + BaN_2O_6 = BaCO_3 + Na_2N_2O_6,$$
$$Na_2CO_3 + CaN_2O_6 = CaCO_3 + Na_2N_2O_6,$$
$$Na_2CO_3 + PbN_2O_6 = PbCO_3 + Na_2N_2O_6.$$

Auch kann man 5) Natriumnitrat dadurch darstellen, dass man wie bei der Darstellung der unlöslichen Chromate verfährt:

$$Na_2CrO_4 + PbN_2O_6 = PbCrO_4 + Na_2N_2O_6.$$

Versuch. Handelt es sich ferner um die Auflösung der Aufgabe: „durch Wechselwirkung der Lösungen von zwei Salzen Baryumnitrat darzustellen", so hat man zunächst ein lösliches Baryumsalz und ein lösliches Nitrat zu wählen; da nun das Chromat, Phosphat, Carbonat und Sulfat von Baryum unlöslich ist, so bleibt von den bekannten Salzen des Baryums nichts als das Baryumchlorid übrig; dieses Baryumchlorid hat man sodann zu vermischen mit dem Nitrate eines Metalles, dessen Chlorid unlöslich ist. Es bleibt also zum Zweck der Darstellung des Baryumnitrats nur die Wahl zwischen Silbernitrat, Mercuronitrat und Bleinitrat; die zur Bildung von Baryumnitrat führenden Processe würden demnach sein:

$$BaCl_2 + Ag_2N_2O_6 = Ag_2Cl_2 + Ba_2N_2O_6,$$
$$BaCl_2 + Hg_2N_2O_6 = Hg_2Cl_2 + Ba_2N_2O_6,$$
$$BaCl_2 + PbN_2O_6 = PbCl_2 + Ba_2N_2O_6;$$

im letzteren Falle könnte das Baryumnitrat, weil Bleichlorid einigermaassen löslich ist, leicht mit letzterem Salze verunreinigt sein.

Versuch. Um die Aufgabe zu lösen, „durch Wechselwirkung der Lösungen von zwei Salzen Kupfernitrat darzustellen", kann man nur die löslichen Kupfersalze anwenden; diese sind Kupferchlorid und Kupfersulfat; die Lösungen dieser Salze hat man sodann mit Nitraten derjenigen Metalle zu vermischen, deren Chloride oder deren Sulfate in Wasser unlöslich sind. Hiernach stellen sich folgende Wechselwirkungen heraus:

$$CuCl_2 + Ag_2N_2O_6 = Ag_2Cl_2 + CuN_2O_6,$$
$$CuCl_2 + Hg_2N_2O_6 = Hg_2Cl_2 + CuN_2O_6,$$
$$CuCl_2 + PbN_2O_6 = PbCl_2 + CuN_2O_6,$$
$$CuSO_3 + BaN_2O_6 = BaSO_3 + CuN_2O_6,$$
$$CuSO_3 + SrN_2O_6 = SrSO_3 + CuN_2O_6,$$
$$CuSO_3 + PbN_2O_6 = PbSO_3 + CuN_2O_6.$$

Versuch. Bleinitrat durch Wechselwirkung der Lösungen von zwei Salzen darzustellen. Da von den bekanntem Bleisalzen neben Bleinitrat nur Bleichlorid in Wasser löslich, und zwar nur schwer löslich ist, so ist man genöthigt, eine sehr reichliche Lösung von Bleichlorid anzuwenden und diese mit einem Nitrate zu vermischen, dessen Chlorid in Wasser völlig unlöslich ist; solche Nitrate sind Silbernitrat und Mercuronitrat. Die hierher gehörigen Processe werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$PbCl_2 + Ag_2N_2O_6 = Ag_2Cl_2 + PbN_2O_6,$$
$$PbCl_2 + Hg_2N_2O_6 = Hg_2Cl_2 + PbN_2O_6.$$

Da das erhaltene Bleinitrat in sehr vielem Wasser gelöst ist, so muss die Lösung durch längeres Abdampfen concentrirt werden, worauf durch Abkühlen das Bleinitrat in Krystallen des regulären Systems erscheint. Dieses Verfahren der Darstellung von Bleinitrat ist jedenfalls sehr umständlich, und daher vom technischen Standpunkte aus nicht zu empfehlen.

Versuch. „Durch Wechselwirkung der Lösungen von zwei Salzen Silbernitrat darzustellen." Da ausser Silbernitrat nur das Silbersulfat in Wasser, und zwar sehr schwierig, löslich ist, so ist als zweites Salz das Nitrat eines Metalles zu wählen, dessen Sulfat in Wasser unlöslich ist. Dieser Bedingung entsprechen die Nitrate von Baryum, Strontium und Blei. Die Gleichungen für diese Wechselwirkungen sind:

$$Ag_2SO_4 + BaN_2O_6 = BaSO_4 + Ag_2N_2O_6,$$
$$Ag_2SO_4 + SrN_2O_6 = SrSO_4 + Ag_2N_2O_6,$$
$$Ag_2SO_4 + PbN_2O_6 = PbSO_4 + Ag_2N_2O_6.$$

Die sehr verdünnte Lösung von Silbernitrat muss durch Abdampfen concentrirt werden.

2) Aufgaben betreffend die Bildung der löslichen Chloride.

Versuch. „Durch Wechselwirkung der Lösungen von zwei Salzen Kaliumchlorid darzustellen." Da alle Kaliumsalze in Wasser ziemlich leicht löslich sind, so wird aus diesem Grunde die Zahl der Darstellungsmethoden eine sehr grosse sein; das zweite Salz muss das Chlorid eines Metalles sein, welches mit dem negativen Bestandtheile des Kaliumsalzes ein unlösliches Salz giebt; da nun kein Metall existirt, dessen normales Nitrat in Wasser unlöslich ist, so können die löslichen Chloride durch Wechselwirkung von zwei Salzen mit Hülfe von Nitraten nicht dargestellt werden. Die wichtigsten Bildungsweisen des Kaliumchlorids durch Wechselwirkung von zwei löslichen Salzen sind:

$$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + K_2Cl_2,$$
$$K_2SO_4 + SrCl_2 = SrSO_4 + K_2Cl_2,$$
$$K_2SO_4 + PbCl_2 = PbSO_4 + K_2Cl_2,$$
$$K_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + K_2Cl_2,$$
$$K_2CO_3 + SrCl_2 = SrCO_3 + K_2Cl_2,$$
$$K_2CO_3 + CaCl_2 = PbCO_3 + K_2Cl_2,$$
$$K_2CrO_4 + BaCl_2 = BaCrO_4 + K_2Cl_2.$$

Versuch. Durch Wechselwirkung der Lösungen von zwei Salzen Kupferchlorid darzustellen. Von den Kupfersalzen sind ausser Kupferchlorid noch Kupfernitrat und Kupfersulfat löslich; da Kupfernitrat, wie alle Nitrate, zur Darstellung von löslichen Chloriden desselben Metalls nicht gebraucht werden können, so bleibt nur das Kupfersulfat

übrig. Die Methoden der Darstellung des Kupferchlorids sind also zugleich Methoden der Darstellung der unlöslichen Sulfate; also:

$$CuSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + CuCl_2,$$
$$CuSO_4 + SrCl_2 = SrSO_4 + CuCl_2,$$
$$CuSO_4 + CaCl_2 = CaSO_4 + CuCl_2.$$

3) Aufgaben betreffend die Bildung der löslichen Sulfate.

Versuch. „Durch Wechselwirkung der Lösungen von zwei Salzen Kaliumsulfat darzustellen." Wie im Betreff der Darstellung der Chloride muss auch zum Zweck der Darstellung der Sulfate das Nitrat desjenigen Metalls, dessen Sulfat dargestellt werden soll, ausgeschlossen werden. Da die übrigen Kaliumsalze alle löslich sind und da die negativen Bestandtheile derselben mit einzelnen Metallen auch unlösliche Salze bilden, so lässt sich das Kaliumsulfat auf mehrfache Weise bilden:

$$K_2Cl_2 + Ag_2SO_4 = Ag_2Cl_2 + K_2SO_4,$$
$$K_2CO_3 + FeSO_4 = FeCO_3 + K_2SO_4,$$
$$3(K_2CO_3) + Fe_2S_3O_{12} + 3H_2O = Fe_2H_6O_6 + 3CO_2 + 3K_2SO_4.$$

4) Aufgaben betreffend die Bildung der löslichen Carbonate, Chromate, Borate und Phosphate der Alkalien.

Da von diesen Salzen nur diejenigen der Alkalien löslich sind, so muss sowohl das erste Salz, welches das Metall enthält, als auch das zweite, welches den negativen Bestandtheil des darzustellenden Salzes enthält, ein alkalisches sein; ist dieses aber der Fall, so würde auch, wenn eine Wechselwirkung eintreten sollte, auch das als Nebenproduct auftretende Salz ein lösliches sein — was mit der früher gegebenen Bedingung nicht übereinstimmt. Es würde also hiernach die obengestellte Aufgabe nicht lösbar sein.

Versuch. Jedoch lässt sich auch in den Fällen, dass beide Salze, welche durch die Wechselwirkung entstehen könnten, löslich sein würden, eine Wechselwirkung und eine Trennung der Zersetzungsproducte bewirken, wenn man Umstände einführt, in denen das eine der Zersetzungsproducte löslich ist, das andere aber nicht mehr gelöst bleiben kann. Wenn man z. B. eine nicht concentrirte Lösung von Natriumsulfat mit einer nicht concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat mischt, so ist keine Veränderung zu bemerken; wird dieses Gemisch dagegen durch Abdampfen concentrirt und hierauf abgekühlt, so schlägt sich der erstere Theil des Kaliumsulfats krystallinisch nieder, während Natriumcarbonat in der Lösung bleibt, und beim weiteren Abdampfen ebenfalls in Krystallen

erhalten werden kann. Die Wechselwirkung zwischen Natriumsulfat und Kaliumcarbonat geht nach der Gleichung

$$Na_2SO_4 + K_2CO_3 = K_2SO_4 + Na_2CO_3$$

vor sich.

Auch Salze, welche in Wasser unlöslich sind, können mit Lösungen anderer Salze in Wechselwirkung treten; doch lässt sich darüber keine allgemeine Regel aufstellen. So wird Bleisulfat durch eine Lösung von Kaliumcarbonat in festes Bleicarbonat und eine Lösung von Kaliumsulfat zersetzt. Ebenso zersetzt sich Bleisulfat, wenn es mit Salmiaklösung gekocht wird, in Ammoniumsulfat und Bleichlorid, welches beim Erkalten der Flüssigkeit herauskrystallisirt.

Durch alle vorhergehenden Versuche hat sich als allgemeines Gesetz in Betreff der Wechselwirkung von Salzen mit Salzen herausgestellt:

Zwei Salze, welche beide gelöst, also von gleichem Aggregatzustande sind, treten mit einander in Wechselwirkung, sobald die durch Vertauschung ihrer Metalle entstehenden Salze von verschiedenem Aggregatzustande sind, d. h. das eine in Wasser löslich, das andere in Wasser unlöslich ist.

E. Einfache Wechselwirkung von Sulfiden mit Säuren, Basen oder Salzen unter Bildung von Verbindungen bezeichnungsweise gleicher Constitution.

18. Wechselwirkung von Metallsulfiden und Säuren.

Versuch. Wenn man Einfach-Schwefeleisen, FeS, mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, so entwickelt sich ein Gas, Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid, H_2S, welches sich durch seinen an faule Eier erinnernden Geruch auszeichnet, und sich dadurch kenntlich macht, dass ein über das Gas gehaltenes mit einem Bleisalz getränktes Papier durch Bildung von Bleisulfid schwarz gefärbt wird. Die Wechselwirkung zwischen Schwefeleisen und Schwefelsäure wird durch die Gleichung

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$$

ausgedrückt; es findet also nichts als ein Umtausch von Metall und Wasserstoff statt. Dieser Process stimmt also wesentlich überein mit der Zersetzung der Chloride oder überhaupt der Salze durch Säuren, z. B.

$$Na_2Cl_2 + H_2SO_4 = H_2Cl_2 + Na_2SO_4$$

oder

$$Pb(N_2O_6) + H_2SO_4 = H_2(N_2O_6) + PbSO_4.$$

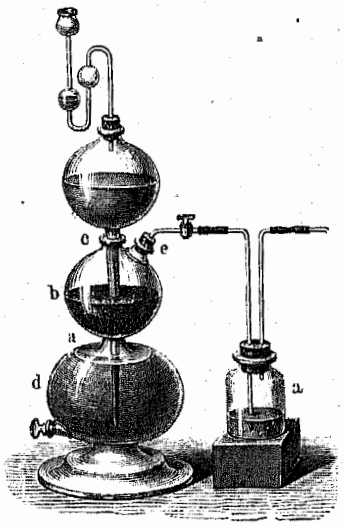
Versuch. Das Schwefelwasserstoffgas löst sich in Wasser auf, bei gewöhnlicher Temperatur 2 bis 3 Maass, und bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von dem Geruche des Gases. Da das Gas durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft in Wasser und sehr feinvertheilten Schwefel zersetzt wird, und da es ausserdem leicht entweicht, so muss man die Flüssigkeit in zugestöpselten und umgekehrten Flaschen aufheben. Da man ferner diese Flüssigkeit in der Chemie vielfach anwendet, um Zersetzungen von Salzen zu veranlassen, so ist es zweckmässig, sie fortwährend vorräthig zu halten.

Man stellt das Schwefelwasserstoffwasser, sobald es nicht auf geringe Verunreinigungen ankommt, dadurch dar, dass man in eine mit Trichterrohr und Gasleitungsrohr versehene Flasche Schwefeleisen in Stücken mit Wasser übergiesst und durch die Trichterröhre Schwefelsäure nach Bedürfniss hinzufügt; das Gasleitungsrohr führt man in eine mit kaltem Wasser gefüllte Flasche.

Da durch das Schwefelwasserstoffgas leicht Schwefelsäure mit übergerissen wird, so ist es zweckmässig, es durch eine kleine mit Wasser gefüllte Waschflasche zu reinigen.

Beabsichtigt man, Schwefelwasserstoffgas wiederholt zu entwickeln, ohne jedesmal den Apparat von neuem zusammenzusetzen und zu füllen, so ist folgende Einrichtung zu empfehlen: Durch die obere Oeffnung *c* von zwei Glaskugeln, welche durch einen engen Hals *a* mit einander in Verbindung stehen, ist eine an einer dritten Glaskugel angebrachte Röhre luftdicht hindurchgesteckt, so dass sie durch den Hals *a* bis nahe an den Boden der untersten Kugel reicht. Die übrigen Theile des Apparates sind aus der nebenstehenden Figur ersichtlich. Die Füllung des Apparates geschieht in der Weise, dass man zuerst durch den Tubulus *e* Stücke von Schwefeleisen in die mittlere Kugel schüttet und hierauf verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure durch den Tubulus der oberen Kugel eingiesst, bis die Flüssigkeit die untere Kugel ganz und die mittlere Kugel zum Theil füllt. Sobald die Flüssigkeit das Schwefeleisen berührt, entwickelt sich Schwefelwasserstoff, welcher, sobald der Hahn der Gasleitungsröhre offen ist, durch das Gasleitungsrohr hindurchstreicht. Wird dagegen der Hahn geschlossen, so dass das Gas nicht entweichen kann, so drückt es die Flüssigkeit aus der mitt-

Fig. 29.



leren Kugel durch den Hals *a* neben der Glasröhre in die untere Kugel und von da durch die Röhre in die obere Kugel, bis das Schwefeleisen nicht mehr von der Säure berührt wird; dadurch ist die Gasentwickelung unterbrochen. Soll nun zu einer anderen Zeit die Gasentwickelung wieder in Gang gesetzt werden, so hat man nur den Hahn der Gasleitung zu öffnen, worauf durch den Druck der in der oberen Röhre befindlichen Flüssigkeit das Gas durch die Gasleitung hindurchgetrieben wird, und die in der unteren Kugel befindliche Flüssigkeit wieder in der mittleren Kugel mit dem Schwefeleisen in Berührung kommt.

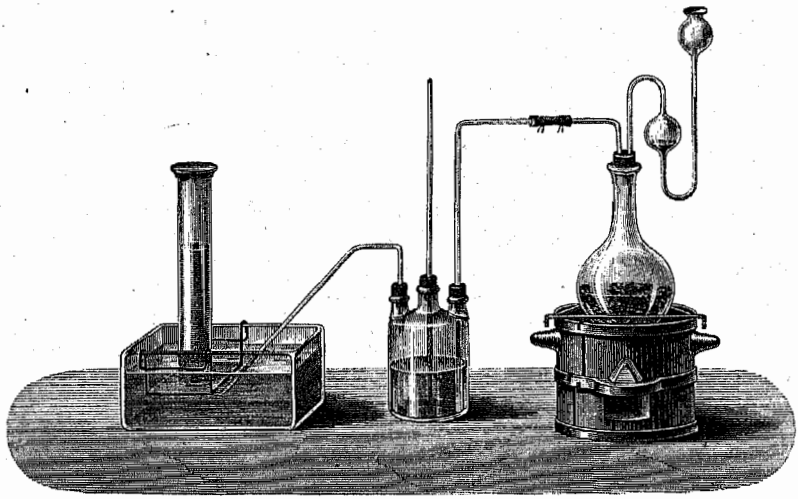
Zu bemerken ist noch, dass das Schwefeleisen, wie es im Handel vorkommt, meist noch mehr oder weniger grosse Antheile von metallischem Eisen beigemengt enthält, in Folge dessen durch Wechselwirkung von Eisen mit Schwefelsäure

$$(Fe + H_2SO_4 = 2H + FeSO_4)$$

Wasserstoff frei wird, welcher den Schwefelwasserstoff verunreinigt. Diese Verunreinigung ist für viele Versuche, namentlich auch für die Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser von keinem Belang, ist aber jedenfalls unstatthaft, wenn es auf Untersuchung der Eigenschaften des reinen Schwefelwasserstoffgases ankommt. Zu diesem Zweck ist die folgende Darstellungsweise mehr geeignet.

Versuch. Dreifach-Schwefelantimon, welches Mineral unter dem Namen Grauspiessglanzerz vorkommt, Sb_2S_3, wird in einem Kolben mit

Fig. 30.



concentrirter Salzsäure übergossen und gelinde erwärmt. In die Gasleitung muss eine mit Wasser gefüllte Waschflasche eingeschaltet sein,

damit die übergehenden Dämpfe der Salzsäure vom Wasser derselben aufgenommen werden. Das Gas wird über warmem Wasser, von welchem es nicht aufgenommen wird, oder über Quecksilber aufgefangen. Die Wechselwirkung zwischen Dreifach-Schwefelantimon und Salzsäure findet nach der Gleichung

$$Sb_2S_3 + H_6Cl_6 = H_6S_3 + Sb_2Cl_6 = 3H_2S + 2SbCl_3$$

statt. Das Antimonchlorür, $SbCl_3$, ist nach dem Abdampfen eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei 72° schmilzt und bei 230° verdampft.

Versuch. Wird Einfach-Schwefeleisen mit Salpetersäure behandelt, so findet Wechselwirkung statt; die Wechselwirkung besteht aber nicht in einem einfachen Austausch des Wasserstoffs der Salpetersäure mit dem Eisen, sondern greift tiefer ein, indem dabei ein Theil der Salpetersäure durch Abgabe von Sauerstoff den Wasserstoff im Momente der Ausscheidung oxydirt. Diese Zersetzung gehört also nicht hierher, sondern wird später behandelt werden. Ebenso wie die Salpetersäure geben auch Chromsäure und einige andere Säuren, welche den Sauerstoff nicht sehr festhalten, mit Schwefelmetallen keinen Schwefelwasserstoff.

Versuch. Zweifach-Schwefeleisen, welches als Mineral den Namen Schwefelkies oder Pyrit, und in einer anderen Modification den Namen Wasserkies oder Markasit führt, und von der Zusammensetzung FeS_2 ist, also gewissermaassen als Eisensupersulfid aufgefasst werden kann, wird von verdünnter Schwefelsäure oder von Salzsäure nicht angegriffen.

Versuch. Einfach-Schwefelkalium oder Einfach-Schwefelnatrium treten mit Salzsäure oder Schwefelsäure in Wechselwirkung, so dass der Wasserstoff der Säure sich mit dem Kalium oder Natrium vertauscht:

$$K_2S + H_2SO_4 = H_2S + K_2SO_4,$$
$$Na_2S + H_2Cl_2 = H_2S + Na_2Cl_2.$$

Versuch. Schwefelcalcium ebenso wie Schwefelbaryum und Schwefelstrontium zersetzen sich ebenfalls leicht mit Salzsäure in Schwefelwasserstoff und das Chlorid des Metalles, nach der Gleichung

$$CaS + H_2Cl_2 = H_2 + CaCl_2.$$

Versuch. Wird Mangansulfid, MnS, mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, so bildet sich Schwefelwasserstoff und Manganchlorid oder Manganosulfat, nach den Gleichungen

$$MnS + H_2Cl_2 = H_2S + MnCl_2,$$
$$MnS + H_2SO_4 = H_2S + MnSO_4.$$

Im Allgemeinen kann über die Wechselwirkung von Säuren mit Metallsulfiden Folgendes ausgesprochen werden:

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur mit denjenigen Schwefelverbindungen, welche

die Constitution basischer Oxyde haben und die unedleren Metalle, nämlich die Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden, sowie Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan enthalten, leicht in Schwefelwasserstoff und Salz; warme concentrirte Salzsäure zersetzt auf diese Weise auch das Dreifach-Schwefelantimon, und das Einfach-Schwefelblei, Schwefelzinn und Schwefelcadmium; gasförmige Salzsäure zersetzt in der Hitze auch die meisten übrigen Schwefelmetalle, so dass ebenfalls Schwefelwasserstoff und Metallchlorid als Zersetzungsproducte erscheinen.

19. Wechselwirkung von Metallsulfiden und Salzen.

Von den Metallsulfiden sind diejenigen der schweren Metalle in Wasser unlöslich, während die der alkalischen Erden und der Alkalien (erstere, indem sie sich mit Wasser zersetzen) in Wasser löslich sind. Die wichtigsten der in Wasser löslichen Schwefelmetalle sind: Einfach-Schwefelkalium, K_2S, Schwefelnatrium, Na_2S, und Schwefelammonium, $(H_4N)_2S$, also in ihrer Constitution den Oxyden entsprechend. Die wässerigen Lösungen dieser Schwefelmetalle kann man sich bereiten dadurch, dass man z. B. eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff sättigt, und dieselbe Menge von Kaliumhydroxyd hinzufügt.

Versuch. Ammoniumsulfid zu Platinchlorid gesetzt bewirkt meist erst nach einiger Zeit einen schwarzbraunen Niederschlag von Platinsulfid, während Ammoniumchlorid aufgelöst ist:

$$PtCl_4 + Am_4S_2 = Am_4Cl_4 + PtS_2.$$

Denselben Niederschlag bewirkt auch Einfach-Kaliumsulfid oder Natriumsulfid, wie überhaupt die beiden letzteren Sulfide sich bei diesen Wechselwirkungen ebenso wie das Ammoniumsulfid verhalten. Das gefällte Platinsulfid ist in Salzsäure unlöslich.

Versuch. Wird eine Lösung von Goldchlorid mit Ammoniumsulfid versetzt, so entsteht ein braunschwarzer Niederschlag von Goldsulfid, der in Salzsäure unlöslich ist:

$$Au_2Cl_6 + Am_6S_3 = Am_6Cl_6 + Au_2S_3.$$

Versuch. Wenn man Wismuthnitrat (welches sich in Wasser, sobald man einige Tropfen Salpetersäure hinzusetzt, leicht und ohne Zersetzung löst) mit Schwefelammonium vermischt, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Wismuthsulfid, der in verdünnten Säuren unlöslich ist:

$$Bi_2N_6O_{18} + Am_6S_3 = Am_6N_6O_{18} + Bi_2S_3$$

oder

$$2\,BiN_3O_9 + 3\,Am_2S = 6\,AmNO_3 + Bi_2S_3.$$

Versuch. Wenn man die durch Salzsäure sauer gemachte Lösung von Antimonchlorür, $Sb\,Cl_3$, mit Ammoniumsulfid versetzt, so erhält man einen orangerothen Niederschlag von amorphem Dreifach-Schwefelantimon, welcher in verdünnten kalten Säuren unlöslich, dagegen in heisser concentrirter Säure löslich ist:

$$Sb_2Cl_6 + Am_6S_3 = Am_6Cl_6 + Sb_2S_3.$$

Versuch. Wird eine Lösung von Cadmiumsulfat mit Ammoniumsulfid vermischt, so erhält man einen lebhaft gelben Niederschlag von Cadmiumsulfid, welcher in verdünnten kalten Säuren unlöslich ist:

$$Cd\,SO_4 + Am_2S = Am_2SO_4 + Cd\,S.$$

Versuch. Fügt man zu einer Lösung von Kupfersulfat oder einem anderen Kupfersalze Schwefelammonium, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Kupfersulfid, der in verdünnten Säuren nicht löslich ist:

$$Cu\,SO_4 + Am_2S = Am_2SO_4 + Cu\,S.$$

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Mercurichlorid oder Mercurinitrat eine kleine Menge Schwefelammonium, so erhält man zuerst einen weissen Niederschlag von einer Doppelverbindung von Quecksilbersulfid mit dem Quecksilbersalz; dieser Niederschlag wird bei weiterem Zusatz von Schwefelammonium gelb und braun, und endlich schwarz; der schwarze Niederschlag ist reines Quecksilbersulfid, $Hg\,S$, und ist in verdünnten Säuren unlöslich:

$$Hg\,Cl_2 + Am_2S = Am_2Cl_2 + Hg\,S.$$

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Mercuronitrat Ammoniumsulfid, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Mercurosulfid oder Quecksilbersulfür, der in verdünnten Säuren nicht löslich ist:

$$Hg_2N_2O_6 + Am_2S = Am_2N_2O_6 + Hg_2S.$$

Versuch. Eine Lösung von Silbernitrat zersetzt sich mit Ammoniumsulfid in schwarzes Silbersulfid und Ammoniumnitrat; das Silbersulfid ist in verdünnten Säuren unlöslich:

$$Ag_2N_2O_6 + Am_2S = Am_2N_2O_6 + Ag_2S.$$

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Bleinitrat Schwefelammonium, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid, welcher in verdünnten Säuren unlöslich ist:

$$Pb\,N_2O_6 + Am_2S = Am_2N_2O_6 + Pb\,S.$$

Versuch. Eine Lösung von Zinnchlorür giebt mit Ammoniumsulfid einen dunkelbraunen Niederschlag von Zinnsulfür, welcher in verdünnter Salzsäure nicht löslich ist:

$$Sn\,Cl_2 + H_2S = H_2Cl_2 + Sn\,S.$$

Versuch. Fügt man zu einer Lösung von Zinksulfat Schwefelammo-

nium, so erhält man einen weissen Niederschlag von Zinksulfid, der sich in verdünnten Säuren leicht löst:

$$ZnSO_4 + Am_2S = Am_2SO_4 + ZnS.$$

Versuch. Fügt man Schwefelammonium zu einer Lösung von Manganosulfat, so erhält man einen gelblichweissen bis fleischrothen Niederschlag von Mangansulfür, welcher in verdünnten Säuren leicht löslich ist:

$$MnSO_4 + Am_2S = Am_2SO_4 + MnS.$$

Versuch. Wird eine Lösung von Nickelsulfat mit Ammoniumsulfid versetzt, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Nickelsulfür, der in Salzsäure löslich ist:

$$NiSO_4 + Am_2S = Am_2SO_4 + NiS.$$

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von Kobaltnitrat Ammoniumsulfid, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Kobaltsulfür, der in Salzsäure löslich ist:

$$CoN_2O_6 + Am_2S = Am_2N_2O_6 + CoS.$$

Versuch. Wenn man zu einer Lösung von Ferrosulfat Schwefelammonium fügt, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Eisensulfür, der in Salzsäure leicht löslich ist.

Versuch. Wenn man zu einer Lösung eines Ferrisalzes, z. B. Ferrisulfat, Ammoniumsulfid setzt, so erhält man als Niederschlag ein Gemenge von Schwefel mit schwarzem Eisensulfür, indem das dem Eisenoxyd entsprechende Eisensulfid sich im Momente der Ausscheidung in Eisensulfür und Schwefel zerlegt:

$$Fe_2S_3O_{12} + Am_6S_3 = Am_6S_3O_{12} + Fe_2S_2S = 3\,AmSO_4 + 2\,FeS + S.$$

Versuch. Setzt man eine Lösung von Schwefelammonium oder Schwefelkalium zu einer Lösung eines Chrom- oder Aluminiumsalzes, so erhält man zwar Niederschläge, aber diese sind nicht Schwefelmetalle, sondern Hydroxyde, indem das im Entstehen begriffene Chromsulfid oder Aluminiumsulfid sich im Momente der Entstehung in Chromhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd und Schwefelwasserstoff zerlegt. Die bei der Zersetzung der Chrom- und Aluminiumsalze stattfindenden Vorgänge sind also

$$Cr_2S_3O_{12} + Am_6S_3 = Am_6S_3O_{12} + Cr_2S_3,$$

ferner

$$Cr_2S_3 + H_6O_3 = Cr_2O_3 + H_6S_3$$

und endlich

$$Cr_2O_3 + H_6O_3 = Cr_2H_6O_6.$$

Im Allgemeinen ist über das Verhalten der Salze zu den Sulfiden der Alkalien zu bemerken:

1) dass die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden, mit Einschluss des Magnesia, keine Zersetzung erleiden,
2) dass aus den Salzen von Aluminium und Chrom die entsprechenden Hydroxyde gefällt werden, während Schwefelwasserstoff frei wird,
3) dass alle übrigen Metallsalze durch Wechselwirkung mit den Sulfiden der Alkalien sich in die entsprechenden Metallsulfide und in Alkalisalze zersetzen.

20. Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzen.

Aus dem Vorhergehenden hat sich herausgestellt, dass die Schwefelmetalle in mancher Hinsicht den Sauerstoffsalzen, namentlich den Haloïdsalzen, ähnlich wirken, insofern sie ihr Metall gern mit dem Metall von Salzen austauschen; z. B. entspricht die Wechselwirkung, welche durch die Gleichung

$$Ag_2N_2O_6 + Na_2S = Na_2N_2O_6 = Ag_2S$$

ausgedrückt wird, in Bezug auf den inneren Vorgang der Wechselwirkung, welche durch die Gleichung

$$Ag_2N_2O_6 + Na_2Cl_2 = Na_2N_2O_6 + Ag_2Cl_2$$

ausgedrückt wird; es liegt daher der Gedanke nahe, dass möglicherweise auch der Schwefelwasserstoff mit Salzen eine ähnliche Wechselwirkung eingeht, wie der Chlorwasserstoff; da nun der Chlorwasserstoff oder die Salzsäure ein ähnliches Verhalten zu anderen Körpern zeigt wie die übrigen Säuren, also auch wie die Sauerstoffsäuren, so würde jetzt die Aufgabe zu stellen sein, zu untersuchen, ob der Schwefelwasserstoff sich überhaupt gegen andere Körper ähnlich wie die früher behandelten Säuren verhält.

Versuch. Versetzt man eine Lösung von Platinchlorid mit Schwefelwasserstoff, so erhält man bei der Kälte nach längerem Stehen, oder beim Erwärmen sogleich einen Niederschlag von Platinsulfid, während die Lösung freie Salzsäure enthält:

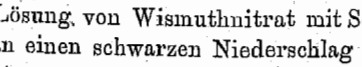
$$PtCl_4 + H_4S_2 = H_4Cl_4 + PtS_2.$$

Es ist dies derselbe Niederschlag, welcher auch durch Vermischung von Platinchlorid mit Ammoniumsulfid entsteht, und da dieses Platinchlorid, wie früher bemerkt, in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, so bleibt es neben der Salzsäure bestehen.

Versuch. Schwefelwasserstoff giebt mit Goldchlorid einen braunschwarzen Niederschlag von Goldsulfid und wässerige Salzsäure:

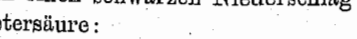
$$Au_2Cl_6 + H_6S_3 = H_6Cl_6 + Au_2S_3.$$

Versuch. Wird eine Lösung von Wismuthnitrat mit Schwefelwasserstoff versetzt, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Wismuthsulfid und wässerige Salpetersäure:



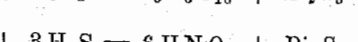
$$Bi_2N_6O_{18} + H_6S_3 = H_6N_6O_{18} + Bi_2S_3$$

oder



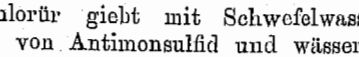
$$2BiN_3O_9 + 3H_2S = 6HNO_3 + Bi_2S_3.$$

Versuch. Antimonchlorür giebt mit Schwefelwasserstoff einen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfid und wässerige Salzsäure:



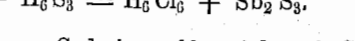
$$Sb_2Cl_6 + H_6S_3 = H_6Cl_6 + Sb_2S_3.$$

Versuch. Eine Lösung von Cadmiumsulfat giebt mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Cadmiumsulfid und wässerige Schwefelsäure:



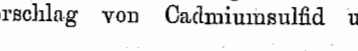
$$CdSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CdS.$$

Versuch. Kupfersulfat zersetzt sich mit Schwefelwasserstoff in schwarzes Kupfersulfid und wässerige Schwefelsäure:



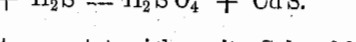
$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS.$$

Versuch. Mercurichlorid und Schwefelwasserstoff in Ueberschuss giebt einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfid und wässerige Salzsäure:



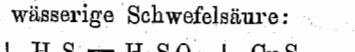
$$HgCl_2 + H_2S = H_2Cl_2 + HgS.$$

Versuch. Mercuronitrat zersetzt sich mit Schwefelwasserstoff in Salpetersäure und schwarzes Quecksilbersulfür:



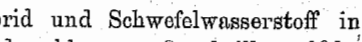
$$Hg_2N_2O_6 + H_2S = H_2N_2O_6 + Hg_2S.$$

Versuch. Silbernitrat giebt mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Silbersulfid und wässerige Salpetersäure:



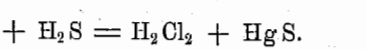
$$Ag_2N_2O_6 + H_2S = H_2N_2O_6 + Ag_2S.$$

Versuch. Eine Lösung von Bleinitrat zersetzt sich mit Schwefelwasserstoff in wässerige Salpetersäure und Bleisulfid:



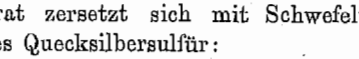
$$PbN_2O_6 + H_2S = H_2N_2O_6 + PbS.$$

Versuch. Zinnchlorür giebt mit Schwefelwasserstoff einen dunkelbraunen Niederschlag von Zinnsulfür und wässerige Salzsäure:



$$SnCl_2 + H_2S = H_2Cl_2 + SnS.$$

Versuch. Neutrales, d. h. nicht angesäuertes Zinksulfat giebt mit Schwefelwasserstoff einen weissen Niederschlag von Zinksulfid und verdünnte Schwefelsäure; dagegen entsteht dieser Niederschlag nicht, wenn die Salzlösung mit etwas freier Säure versetzt ist:



$$ZnSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + ZnS.$$

Versuch. Neutrale Lösungen von Mangan-, Nickel- und Kobaltsalzen geben mit Schwefelwasserstoff nach längerer Zeit schwache Niederschläge; ist die Salzlösung dagegen mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, so erscheint kein Niederschlag.

Versuch. Lösungen von Ferrisalzen zersetzen sich mit Schwefelwasserstoff in der Weise, dass der Wasserstoff das Ferrisalz zu Ferrosalz reducirt und Schwefel in Form eines weissen oder gelblichen Niederschlags frei wird. Diese tiefer eingreifenden Zersetzungen gehen vor sich nach den Gleichungen:

$$Fe_2Cl_4Cl_2 + H_2S = Fe_2Cl_4 + H_2Cl_2 + S$$

oder

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S;$$

$$Fe_2S_2O_8SO_4 + H_2S = Fe_2S_2O_8 + H_2SO_4 + S,$$

oder

$$Fe_2S_3O_{12} + H_2S = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S.$$

Die Ferrosalze, die Manganosalze sowie die Salze des Aluminiums, des Chroms, des Magnesiums, der Metalle der alkalischen Erden und der Alkalien zersetzen sich mit Schwefelwasserstoff nicht, da die Sulfide dieser Metalle, wenn sie wirklich sich bildeten, durch die frei werdende Säure, wie früher erörtert ist, wieder in Schwefelwasserstoff und Salzlösung zersetzt werden, oder sich in dem Wasser auflösen würden.

Hiernach zerfallen in Betreff ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff die Salze in zwei Abtheilungen:

1) die Salze der unedelsten Metalle, in welchen Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag erzeugt, und
2) die Salze der edeleren Metalle, aus welchen durch Schwefelwasserstoff die Sulfide gefällt werden.

Die Ferrisalze, aus welchen durch Schwefelwasserstoff Schwefel gefällt wird, unterscheiden sich durch dieses Verhalten von beiden genannten Abtheilungen.

21. Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff mit Säuren, Basen oder deren Anhydriten.

Versuch. Setzt man zu Quecksilberoxyd Schwefelwasserstoffwasser, so geht die rothe oder gelbe Farbe schnell in eine schwarze über, indem sich Quecksilbersulfid und Wasser bildet:

$$HgO + H_2S = H_2O + HgS.$$

Versuch. Uebergiesst man Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff, so entsteht durch Vertauschung von Blei mit Wasserstoff schwarzes Bleisulfid und Wasser:

$$PbO + H_2S = H_2O + PbS.$$

Versuch. Versetzt man Kupferhydroxyd mit Schwefelwasserstoff, so entsteht Kupfersulfid und Wasser:

$$CuH_2O_2 + H_2S = 2H_2O + CuS.$$

Aus den vorhergehenden Versuchen und vielen anderen, welche in Betreff des Verhaltens der metallischen Basen und ihrer Anhydride, d. h. den Metalloxyden, zu Schwefelwasserstoff angestellt werden können, geht hervor, dass die Wirkungen des Schwefelwasserstoffs den Wirkungen der Säuren, z. B. der Salzsäure, sowie die durch die Wechselwirkung entstehenden Sulfide den Salzen sehr ähnlich sind.

Versuch. Sättigt man eine Lösung von Kaliumhydroxyd vollständig mit Schwefelwasserstoff und dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ab, mit der Vorsicht, dass man die oxydirende Einwirkung der atmosphärischen Luft sorgfältig vermeidet — am besten dadurch, dass man während des Abdampfens Wasserstoffgas in die Retorte leitet, in welcher die Abdampfung stattfindet —, so erhält man beim Erkalten grosse farblose Krystalle, welche an der Luft zerfliessen; die Lösung nimmt durch Aufnahme von Sauerstoff in Folge einer Bildung von Mehrfach-Schwefelkalium eine gelbe Farbe an. Die farblose durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kaliumhydroxyd entstehende Lösung, sowie die farblosen Krystalle enthalten einen Körper von der Zusammensetzung HKS, also dem Kaliumhydroxyd entsprechend und daher Kaliumhydrosulfid genannt. Die Bildung der Verbindung wird durch die Gleichung

$$HKO + H_2S = HKS + H_2O$$

ausgedrückt. Da das Kaliumhydrosulfid sich auch bildet, wenn man in eine Lösung von Kaliumsulfid (K_2S) Schwefelwasserstoff leitet, nach der Gleichung

$$K_2S + H_2S = H_2K_2S_2 = 2HKS,$$

so liegt der Vergleich dieses Processes mit dem Processe der Bildung des Kaliumhydroxyds aus Kaliumoxyd und Wasser nach der Gleichung

$$K_2O + H_2O = H_2K_2O_2 = 2HKO$$

sehr nahe und man ist daher berechtigt, die Behauptung aufzustellen, dass der Schwefelwasserstoff neben dem Charakter einer Säure auch den Charakter von Wasser hat, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Diese Auffassung wird ebenfalls durch den folgenden Versuch bestätigt.

Versuch. Sättigt man wässeriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche eine Lösung von Ammoniumhydrosulfid ist. Die Gleichung für die Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak ist, wenn man gleichzeitig beachtet, dass wässeriges Ammoniak

$$H_3N + H_2O \text{ als } H_4NHO,$$

d. h. als Ammoniumhydroxyd aufgefasst werden kann:

$$(H_4N)HO + H_2S = (H_4N)HS + H_2O.$$

Dieses Ammoniumhydrosulfid ist die Flüssigkeit, welche in der analytischen Chemie unter dem Namen Schwefelammonium vielfach gebraucht wird. Das eigentliche Schwefelammonium oder Ammoniumsulfid wird dagegen erhalten, wenn man eine gewisse Menge wässeriges Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, den einen Theil mit Schwefelwasserstoff sättigt, und hierauf den zweiten Theil hinzumischt; da der erstere Theil sich in Ammoniumhydrosulfid verwandelt hat, so wird aus

$$(H_4N)HS + (H_4N)HO \text{ oder } AmHS + AmHO,$$

indem der Wasserstoff des ersten Theiles sich mit dem Ammonium des zweiten Theiles umtauscht:

$$AmAmS + HHO \text{ oder } Am_2S + H_2O.$$

Versuch. Wird zu einer Lösung von Arsenigsäureanhydrit Schwefelwasserstoff gesetzt, so erfolgt, am schnellsten nach Zusatz einer Säure, ein gelber Niederschlag von Dreifach-Schwefeleisen:

$$As_2O_3 + H_6S_3 = H_6O_3 + As_2S_3.$$

Dieser Process steht ziemlich vereinzelt da, ist aber auf das Gesetz zurückzuführen, dass Wechselwirkung beim Vermischen von zwei Flüssigkeiten eintritt, sobald sich durch Austausch ihrer Bestandtheile Körper von verschiedenem Aggregatzustande bilden können.

F. Wechselwirkung von Metallsuperoxyden mit Säuren unter Bildung von Verbindungen beziehungsweise gleicher Constitution mit nachfolgender Zersetzung der einen Verbindung.

22. Wechselwirkung von Sauerstoffsäuren mit Metallsuperoxyden.

Versuch. Wenn man Schwefelsäure mit Metallsuperoxyd erhitzt, so entsteht bei gelindem Erhitzen Manganisulfat und bei stärkerem Erhitzen Manganosulfat, Wasser und Sauerstoff. Nach dem Erfahrungssatze, dass die Metalloxyde mit den Sauerstoffsäuren sich durch Umtausch des Metalls mit dem Wasserstoff der Säuren sich in Wasser und Sulfat zersetzen, oder dass Wasserstoffsulfat (Schwefelsäure) und Metalloxyd sich in Metallsulfat und Wasserstoffoxyd zersetzen, hat man ein gewisses Recht zu vermuthen, dass Wasserstoffsulfat sich mit Metallsuperoxyd in Metall-

sulfat und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, so dass also die Wechselwirkung nach der Gleichung

$$H_2SO_4 + MnO_2 = MnSO_4 + H_2O_2$$

stattfinden würde; da aber Wasserstoffsuperoxyd bei einer höheren Temperatur als circa 20° kaum bestehen kann, so zersetzt es sich im Entstehungsmomente in Wasser und Sauerstoff:

$$(H_2O_2 = H_2O + O);$$

der Gesammtprocess der Wechselwirkung von Schwefelsäure mit Mangansuperoxyd kann daher durch die Gleichung

$$H_2SO_4 + MnO_2 = MnSO_4 + H_2O + O$$

ausgedrückt werden. Diese Wechselwirkung wird häufig zur Darstellung von Sauerstoff benutzt; doch ist der Sauerstoff, welcher hierdurch erzielt wird, häufig unrein, da das Mangansuperoxyd, wie es die Natur als Braunstein liefert, oft durch andere Substanzen, z. B. Carbonate, Flussspath u. s. w., verunreinigt ist. Die Carbonate, welche bei der Behandlung mit Schwefelsäure Kohlensäureanhydrit geben, und den gewonnenen Sauerstoff hierdurch verunreinigen würden, kann man durch eine vorherige Behandlung des gepulverten Braunsteins mit verdünnter Salpetersäure, von welcher Braunstein nicht angegriffen wird, unschädlich machen.

Versuch. Wenn man braunes Bleisuperoxyd, PbO_2, mit Schwefelsäure erhitzt, so erhält man Sauerstoff und Bleisulfat. Die zwischen den beiden Körpern stattfindende Wechselwirkung lässt sich in der Weise erklären, dass man zunächst die Bildung von Körpern gleicher Constitution und hierauf eine Zerlegung des einen der gebildeten Körper annimmt; es wird hiernach Bleisuperoxyd und Wasserstoffsulfat (Schwefelsäure) sich zunächst in Wasserstoffsuperoxyd und Bleisulfat zersetzen, nach der Gleichung:

$$PbO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + PbSO_4;$$

hierauf, oder auch im Entstehungsmomente, zersetzt sich das Wasserstoffsuperoxyd, da es unter obwaltenden Umständen nicht bestehen kann, in Wasser und Sauerstoff; man kann also, wenn man nur das Endresultat berücksichtigt, die Gleichung auch schreiben:

$$PbO_2 + H_2SO_4 = H_2O + O + PbSO_4.$$

Versuch. Erhitzt man Mennige, oder Bleisuperoxydul, mit Schwefelsäure, so würde man erwarten können, dass Wasserstoffsuperoxydul und Bleisulfat entstände, und dass hierauf das Wasserstoffsuperoxydul (hypothetischer Körper) sich in Wasser und Sauerstoff zersetzte. Statt des Wasserstoffsuperoxyduls, der gar nicht existirt, kann man sich aber auch eine Verbindung von Wasser mit Wasserstoffsuperoxyd vorstellen, von welchen das letztere sich im Entstehungsmomente in Wasser und Sauerstoff zerlegt. Noch einfacher wird die Auffassung, wenn man sich auch

das Bleisuperoxydul als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd von der Constitution $2\,PbO,\,PbO_2$, also als salzartige Verbindung vorstellt, und sodann annimmt, dass 2 Mol. Schwefelsäure zunächst mit dem Bleioxyd durch Austausch des Wasserstoffs mit Blei in Wechselwirkung treten, dass hierauf das ausgeschiedene Bleisuperoxyd sich mit einem dritten Molekül nach Maassgabe des vorhergehenden Versuchs sich in Wasserstoffsuperoxyd zersetzt und dass endlich das Wasserstoffsuperoxyd im Entstehungsmomente sich in Wasser und Sauerstoff spaltet; es würden also unmittelbar nach einander folgende Processe stattfinden:

$$1)\ Pb_2O_2,\,PbO_2 + H_4S_2O_8 = H_4O_2 + PbO_2 + Pb_2S_2O_8$$

oder

$$= 2\,H_2O + PbO_2 + 2\,PbSO_4;$$

$$2)\ PbO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + PbSO_4,$$

und

$$3)\ H_2O_2 = H_2O + O;$$

diese drei Processe zusammen können durch die Gleichung

$$Pb_2O_2,\,PbO_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,PbSO_4 + 3\,H_2O + O$$

ausgedrückt werden.

Versuch. Behandelt man Mennige nicht mit der starken heissen Schwefelsäure, sondern mit der schwächeren Salpetersäure in verdünntem Zustande und bei nicht zu hoher Temperatur, so wird unter Bildung von Bleinitrat Bleisuperoxyd ausgeschieden, da letzteres aber neben der schwächeren verdünnten Salpetersäure bestehen kann, so tritt weiter keine Wechselwirkung ein, und der Gesammtprocess lässt sich also durch die Gleichung

$$Pb_2O_2,\,PbO_2 + H_4N_4O_{12} = H_4O_2 + PbO_2 + Pb_2N_4O_{12}$$

oder

$$Pb_2O_2,\,PbO_2 + 4\,HNO_3 = 2\,H_2O + PbO_2 + 2\,PbN_2O_6$$

ausdrücken. Dieser Process lässt sich als zweckmässige Darstellungsmethode von braunem Bleisuperoxyd in Anwendung bringen.

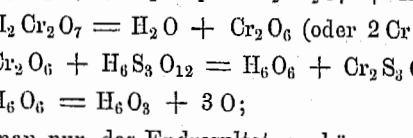
Versuch. Wenn man bedenkt, dass die Anhydrite von Sauerstoffsäuren mit metallischem Radical, z. B. Chromsäureanhydrit, auch als Metallsuperoxyde aufgefasst werden können, insofern sie sich durch Abgabe von Sauerstoff ähnlich wie Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd sich in Metalloxyd, z. B. Chromoxyd, zersetzen können, so liegt es nahe, zu versuchen, ob nicht Chromsäureanhydrit sich durch Behandlung mit siedender Schwefelsäure in Chromsulfat und Sauerstoff zersetzt. Kocht man daher in einer Probirröhre Chromsäureanhydrit mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich Sauerstoff und in der Probirröhre bleibt Chromsulfat zurück:

$$Cr_2O_6 + H_6S_3O_{12} = H_6O_6 + Cr_2S_3O_{12}$$

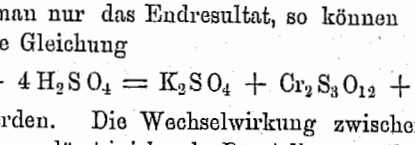
oder

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,H_2O + 3\,O + Cr_2S_3O_{12}.$$

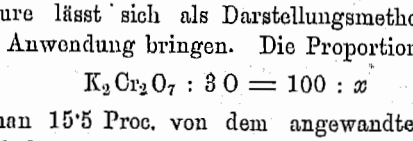
Versuch. Erinnert man sich ferner, dass Chromsäureanhydrit (nach S. 177) dargestellt werden kann durch Wechselwirkung eines Chromats mit Schwefelsäure, so ergiebt sich leicht der Schluss, dass man durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumbichromat mit Schwefelsäure Sauerstoff erhält. Erhitzt man gepulvertes Kaliumbichromat mit Schwefelsäure in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben mit der Vorsicht, dass das trockne Salz nicht auf dem Boden liegt, sondern möglichst gleichmässig mit der Säure gemischt ist, so erhält man als Endresultate Sauerstoff, Chromsulfat und Wasser. Die Wechselwirkungen zwischen den hier in Betracht kommenden Körpern gehen in folgender Reihenfolge vor sich:



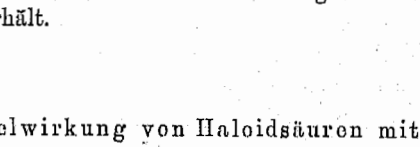
$$1)\ K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = H_2Cr_2O_7 + K_2SO_4;$$



$$2)\ H_2Cr_2O_7 = H_2O + Cr_2O_6 \text{ (oder } 2\,CrO_3);$$

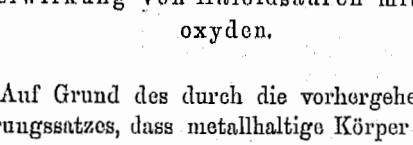


$$3)\ Cr_2O_6 + H_6S_3O_{12} = H_6O_6 + Cr_2S_3O_{12};$$



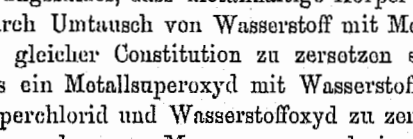
$$4)\ H_6O_6 = H_6O_3 + 3\,O;$$

berücksichtigt man nur das Endresultat, so können die genannten Vorgänge durch die Gleichung



$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2S_3O_{12} + 4\,H_2O + 3\,O$$

ausgedrückt werden. Die Wechselwirkung zwischen Kaliumbichromat und Schwefelsäure lässt sich als Darstellungsmethode des Sauerstoffs zweckmässig in Anwendung bringen. Die Proportion

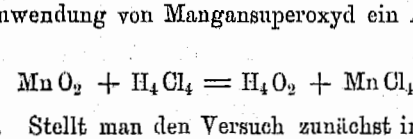


$$K_2Cr_2O_7 : 3\,O = 100 : x$$

ergiebt, dass man 15·5 Proc. von dem angewandten Kaliumbichromat an Sauerstoff erhält.

23. Wechselwirkung von Haloidsäuren mit Metallsuperoxyden.

Versuch. Auf Grund des durch die vorhergehenden Versuche bewiesenen Erfahrungssatzes, dass metallhaltige Körper mit wasserhaltigen Körpern sich durch Umtausch von Wasserstoff mit Metall in Körper von beziehungsweise gleicher Constitution zu zersetzen streben, kann man vermuthen, dass ein Metallsuperoxyd mit Wasserstoffchlorid (Salzsäure) sich in Metallsuperchlorid und Wasserstoffoxyd zu zersetzen strebt, dass also z. B. bei Anwendung von Mangansuperoxyd ein Austausch nach der Gleichung



$$MnO_2 + H_4Cl_4 = H_4O_2 + MnCl_4$$

stattfinden wird. Stellt man den Versuch zunächst in einer Probirröhre an, so nimmt man bald durch den Geruch oder durch das Bleichen eines über die Oeffnung gehaltenen Lackmuspapiers die Anwesenheit von Chlor wahr, während in der Röhre eine Lösung von Manganchlorür zurück-

bleibt; es hat sich also das (hypothetische) Mangansuperchlorid in Manganchlorür und Chlor zersetzt. Die Processe, welche bei der Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd stattfinden, sind also:

$$1)\ MnO_2 + H_4Cl_4 = MnCl_4 + H_4O_2,$$

oder

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O;$$

$$2)\ MnCl_4 = MnCl_2 + 2Cl.$$

Stellt man den Versuch mit Hülfe eines Kolbens und eines Gasleitungsrohres dar, und reinigt man das übergehende Gas durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche von der übergehenden Salzsäure, so hat man hierin eine Methode für die Darstellung von Chlor.

Versuch. Man behandle Bleisuperoxyd in derselben Weise mit Salzsäure, wie das Mangansuperoxyd: es bildet sich Bleichlorid, welches zum kleinen Theil in dem ausgeschiedenen Wasser sich löst, und Chlor, indem das Bleisuperoxyd sich zuerst mit dem Wasserstoffchlorid in Bleisuperchlorid und Wasserstoffoxyd zersetzt, und hierauf das Bleisuperchlorid sich in Bleichlorid und Blei spaltet. Die Zersetzungsgleichungen für diese Processe sind:

$$PbO_2 + H_4Cl_4 = PbCl_4 + H_4O_2 = PbCl_2 + 2Cl + 2H_2O.$$

Versuch. Wenn Mennige mit Salzsäure behandelt wird, so bildet sich ebenfalls Bleichlorid, Wasser und Chlor, indem ein Theil Salzsäure sich mit dem in der Mennige enthaltenen Bleioxyd in Wasser und Bleichlorid zersetzt, und gleichzeitig ein anderer Theil Salzsäure seinen Wasserstoff mit dem Metall des Bleisuperoxyds umtauscht, und endlich das entstehende Bleisuperchlorid sich im Entstehungsmomente in Bleichlorid und Chlor zerlegt. Die nebeneinander stattfindenden Processe sind:

$$1)\ Pb_2O_2, PbO_2 + H_4Cl_4 = H_4O_2 + PbO_2 + Pb_2Cl_4$$

oder

$$= 2H_2O + 2PbCl_2 + PbO_2;$$

$$2)\ PbO_2 + H_4Cl_4 = H_4O_2 + PbCl_4$$

oder

$$= 2H_2O + PbCl_4$$

und

$$3)\ PbCl_4 = PbCl_2 + 2Cl;$$

diese drei Gleichungen vereinigen sich in die Gesammtgleichung:

$$Pb_2O_2, PbO_2 + 8HCl = 4H_2O + 3PbCl_2 + 2Cl.$$

Versuch. Wenn Chromsäure mit kalter Salzsäure behandelt wird, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche eine wässerige Lösung von Chromsuperchlorid ist; diese Flüssigkeit zersetzt sich beim Erwärmen in Chromchlorid und Chlor.

Versuch. Da nach einem früheren Versuche Mangansuperoxyd sich mit Salzsäure in Manganchlorür, Wasser und Chlor zersetzt, so liegt der

Versuch nahe, anstatt der Salzsäure Körper anzuwenden, welche durch Wechselwirkung Salzsäure geben; da nun nach S. 171 Schwefelsäure und Kochsalz sich in Salzsäure und Natriumsulfat zersetzen, so wird man erwarten können, dass durch Wechselwirkung von Mangansuperoxyd, Natriumchlorid und Schwefelsäure Manganchlorür, Wasser, Chlor und Natriumsulfat entsteht. Da aber ferner Schwefelsäure mit Manganchlorür sich in Mangansulfat und Salzsäure zersetzt, so kann unter Voraussetzung einer hinreichenden Menge Schwefelsäure die neugebildete Salzsäure auf eine neue Menge Mangansuperoxyd einwirken, und dieselben Zersetzungsproducte wie oben geben u. s. w. Auf diese Weise würde man zu einer unendlichen Reihe von Zersetzungsgleichungen gelangen, deren einzelne Glieder allmählich unendlich kleine Grössen werden. Stellt man den Versuch wirklich an, so erhält man als Endresultat Mangansulfat, Natriumsulfat, Wasser und Chlor. Man kann sich die Wechselwirkung der drei Körper Mangansuperoxyd, Schwefelsäure und Natriumchlorid aber auch in folgender Weise erklären: 1) Wenn Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd einwirkt, so entsteht (S. 213) neben Mangansulfat Sauerstoff:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = H_2O + O + MnSO_4;$$

2) wenn Schwefelsäure auf Natriumchlorid einwirkt, so entsteht (S. 171) neben Natriumsulfat Chlorwasserstoff; 3) wenn überhaupt Körper im Entstehungsmomente ein grösseres Verbindungsbestreben besitzen, als wenn sie schon längere Zeit bestanden haben, so wirkt der durch den ersten Process freigewordene Sauerstoff im Entstehungsmomente auf die durch den zweiten Process freigewordene Chlorwasserstoffsäure zersetzend ein, so dass Wasser und Chlor entsteht:

$$H_2Cl_2 + O = H_2O + Cl_2.$$

Diese drei Gleichungen lassen sich, wenn man nur die Endresultate berücksichtigt, in die Gleichung

$$MnO_2 + 2H_2SO_4 + 2NaCl = MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O + 2Cl.$$

vereinigen. Der beschriebene Process findet als eine vorzügliche Methode der Darstellung von Chlor Anwendung.

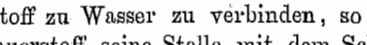
Versuch. Wenn man Braunstein, Schwefelsäure und Kaliumjodid erwärmt, so scheidet sich Jod aus, welches in einer abgekühlten Vorlage rein erhalten werden kann. Die Erklärung dieser Wechselwirkungen ist vollständig derjenigen der Darstellung des Chlors entsprechend. Die Gesammtgleichung für die hier stattfindenden Processe ist:

$$MnO_2 + H_2SO_4 + K_2J_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O + 2J.$$

G. Bildung von Säuren oder deren Anhydriten durch gleichzeitige Wechselwirkungen und Oxydationen.

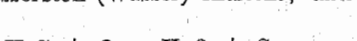
24. Oxydation des Schwefel-, Phosphor-, Arsen- und Kohlenwasserstoffs durch freien Sauerstoff.

Versuch. Wenn man Schwefelwasserstoffgas, welches aus einer Röhre in die Luft ausströmt, durch einen brennenden Körper erhitzt, so entsteht unter Erscheinung einer blauen Flamme Wasser und Schwefligsäureanhydrit. Da Sauerstoffgas, wie durch zahlreiche Versuche (namentlich auch (auf S. 78) dargethan ist, ein ungemein grosses Bestreben zeigt, sich mit Wasserstoff zu Wasser zu verbinden, so ist es zunächst erklärlich, dass der Sauerstoff seine Stelle mit dem Schwefel wechselt, und dass also aus Schwefelwasserstoff und Sauerstoff eine Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff (Wasser) entsteht, und Schwefel ausgeschieden wird:



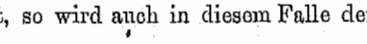
$$H_2S + O = H_2O + S;$$

da ferner auch der Schwefel sich in der Hitze mit Sauerstoff zu Schwefligsäureanhydrit verbindet, so wird auch in diesem Falle der ausgeschiedene Schwefel verbrennen:



$$S + 2O = SO_2.$$

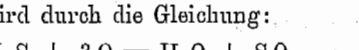
Der Gesammtprocess wird durch die Gleichung:



$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2$$

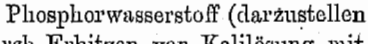
ausgedrückt.

Versuch. Wenn Phosphorwasserstoff (darzustellen, wie später gezeigt werden wird, durch Erhitzen von Kalilösung mit Phosphor) schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Luft tritt, so verbrennt er unter Erscheinung einer hellen Flamme und eines weissen Rauches. Auch hier findet zunächst die Oxydation des Wasserstoffs und die Ausscheidung des Phosphors nach der Gleichung



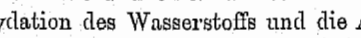
$$H_6P_2 + 3O = H_6O_3 + 2P,$$

und sodann die Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff zu Phosphorsäureanhydrit statt:



$$2P + 5O = P_2O_5;$$

die Gesammtgleichung ist hiernach:



$$2H_3P + 8O = 3H_2O + P_2O_5.$$

Da nun Phosphorsäureanhydrit sich mit Wasser zu Phosphorsäure (S. 88) verbindet, so wird, wenigstens wenn die Verbrennungsproducte einige Zeit mit einander in Berührung bleiben, Phosphorsäure gebildet:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4.$$

Versuch. Wenn Arsenwasserstoff, H_2As (darzustellen durch Wechselwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure mit Zink und Arsenigsäureanhydrit) an der Luft erhitzt wird, so verbrennt er unter Erscheinung eines weissen Rauches zu Arsenigsäureanhydrit und Wasser. Die Gleichungen für diesen Process sind der obigen ähnlich:

$$1)\ H_6As_2 + 3O = H_6O_3 + 2As;$$
$$2)\ 2As + 3O = As_2O_3;$$

die Gesammtgleichung ist hiernach:

$$2H_3As + 6O = 3H_2O + As_2O_3.$$

Versuch. Wenn Kohlenwasserstoff, H_4C, durch einen brennenden Körper an der Luft erhitzt wird, so entsteht zunächst Wasser und Kohlenstoff, und sodann durch Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff Kohlensäureanhydrit. Die Gleichungen für diesen Vorgang sind:

$$H_4C + 2O = H_4O_2 + C,$$

und

$$C + 2O = CO_2;$$

die Gesammtgleichung ist also:

$$H_4C + 4O = 2H_2O + CO_2.$$

Bei der Verbrennung von Leuchtgas, welches ein Gemenge von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoff-Arten ist, nämlich H_4C und H_4C_2 (oder H_2C), finden folgende Vorgänge statt: Zunächst verbindet sich der Sauerstoff der Luft mit H_4, so dass

$$H_4C + 2O = 2H_2O + C$$

ist, gleichzeitig verbindet sich der ausgeschiedene Kohlenstoff im Ausscheidungsmomente mit anderem Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrit, so dass

$$C + 2O = CO_2$$

wird. Da der Wasserstoff gasförmig ist, und der ausgeschiedene Kohlenstoff sich im Momente der Ausscheidung mit Sauerstoff verbindet, und da ferner die Verbindungsproducte ebenfalls gasförmig sind, so kann die Flamme wegen des Mangels fester Körper nicht besonders stark leuchten. Der zweite Bestandtheil des Leuchtgases, H_4C_2 (oder H_2C), hat die Eigenthümlichkeit, sich durch Einfluss der Wärme in $H_4C + C$, also in das schon vorhandene Gas und Kohlenstoff zu zersetzen; ist nun Sauerstoff nicht in hinreichender Menge vorhanden, so verbindet sich nur der Wasserstoff mit dem Sauerstoff, während der Kohlenstoff unverbunden bleibt, in dem oberen Theile der Flamme ins Weissglühen kommt, hierdurch

die Helligkeit der Flamme verursacht und sodann an der Spitze der Flamme als Russ erscheint. Wird der Sauerstoffzutritt z. B. durch einen Schornstein oder im Kleinen durch einen Lampencylinder vermehrt, so verbindet sich später der ausgeschiedene Kohlenstoff mit dem Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrit, und die Flamme russt dann nicht. Das helle Leuchten der Flamme wird auch vermindert, zugleich aber auch die Heizkraft vermehrt, wenn man, wie bei der Bunsen'schen Lampe, das Kohlenwasserstoffgas mit vielem Sauerstoff mischt, da hierdurch der Kohlenstoff unmittelbar im Momente der Ausscheidung sich mit Sauerstoff verbindet.

25. Oxydation des Zinns, Phosphors und Schwefels, sowie ihrer niederen Oxydationsstufen durch Salpetersäure.

Da die Erfahrung lehrt, dass Körper im flüssigen Aggregatzustande, da ihre Theile beweglich sind ohne das Bestreben zu haben, sich weiter von einander zu entfernen, ganz besonders sich durch ihr Verbindungsbestreben auszeichnen, so ist es wahrscheinlich, dass wenn es gelänge den Sauerstoff flüssig darzustellen, seine Wirkung bedeutend kräftiger würde, als die des gasförmigen Sauerstoffs; im Besonderen wäre zu hoffen, dass die Wirkungen schon bei gewöhnlicher Temperatur schneller und energischer wären, während die des gasförmigen Sauerstoffs sich vornehmlich bei höherer Temperatur kräftig zeigen. Der Mangel des flüssigen Sauerstoffs kann jedoch einigermaassen ausgeglichen werden durch Flüssigkeiten, welche den Charakter der Superoxyde haben, d. h. einen Theil ihres Sauerstoffs unter Umständen leicht frei werden lassen oder an andere Körper abgeben. Das ist namentlich der Fall in Betreff der Salpetersäure; auch Chromsäure, Mangansäure, Uebermangansäure und verschiedene andere Körper zeigen ähnliche Eigenschaften, sind aber als Oxydationsmittel weniger allgemein anwendbar, da ihre Bestandtheile zum Theil fest sind und sich nicht immer leicht nach stattgehabter Oxydation von dem oxydirten Körper trennen lassen.

Versuch. Wenn man Zinn in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben mit Salpetersäure übergiesst und gelinde erwärmt, so erhält man in der mit Wasser gesperrten Vorlage ein farbloses Gas, welches sich durch die Eigenschaft mit Sauerstoff braunes Stickstoffsuperoxyd zu geben, als Stickstoffoxyd, NO, ausweist; in dem Kolben dagegen bleibt Zinnsäure wie die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}H_4\\Sn\end{matrix}\right\}O_4$ zurück. Da die Zinnsäure, ähnlich wie die meisten Metallhydroxyde, beim Erhitzen Wasser abgiebt und sich dadurch in Zinnsäureanhydrit oder Zinnoxyd, SnO_2, verwandelt, so ist es zulässig, zum Zweck der Erklärung mancher Vorgänge die Zinnsäure als eine Verbindung von Zinnoxyd mit Wasser zu betrachten. Aus den beiden

Zersetzungsproducten, welche aus der Wechselwirkung von Zinn mit Salpetersäure hervorgehen, lässt sich der Vorgang des Processes ersehen. Wenn Salpetersäure durch die Einwirkung auf das Zinn zu Stickoxydgas reducirt wird, so muss das dadurch geschehen sein, dass aus 2 Mol. Salpetersäure 1 Mol. Wasser und 3 Mol. Sauerstoff ausgetreten sind, indem

$$H_2N_2O_6 = H_2O + N_2O_2 + 3O$$

ist. Es haben also 2 Mol. Salpetersäure das Oxydationsvermögen von 3 At. Sauerstoff. Da aber 3 At. Sauerstoff so auf Zinn einwirken, dass dies in Zinnsäureanhydrit (SnO_2) verwandelt wird, so ist die Frage zu stellen: wieviel Atome Zinn werden durch 3 At. Sauerstoff in Zinnsäureanhydrit verwandelt? Die Proportion: 2 At. Sauerstoff verbinden sich mit 1 At. Zinn, mit wieviel Atomen Zinn verbinden sich 3 At. Sauerstoff zu Zinnsäureanhydrit? oder

$$2 : 1 = 3 : x,$$

ergiebt $x = \frac{3}{2}$, d. h. 3 At. Sauerstoff verbinden sich mit $\frac{3}{2}$ At. Zinn zu Zinnsäureanhydrit, oder 6 At. Sauerstoff verbinden sich mit 3 At. Zinn. Da nun 2 Mol. Salpetersäure das Oxydationsvermögen von 3 At. Sauerstoff haben, so haben 4 Mol. Salpetersäure das Oxydationsvermögen von 6 At. Sauerstoff; man hat also 4 Mol. Salpetersäure auf 3 At. Zinn einwirken zu lassen. Ausserdem hat man noch zu beachten, dass in der Zinnsäure auf jedes Atom Zinn 2 Mol. Wasser kommen, also auf 3 At. Zinn 6 Mol. Wasser; da nun 4 Mol. concentrirte Salpetersäure nur 2 Mol. Wasser abgeben, so hat man noch 4 Mol. Wasser hinzuzufügen, oder was dasselbe bedeutet: man hat Zinn mit nicht allzu concentrirter Salpetersäure zu behandeln. Die Gleichung für die Wechselwirkung von Zinn mit Salpetersäure ist hiernach:

$$3Sn + 4H_2O + 4HNO_3 = 3H_4SnO_4 + 4NO;$$

die bei diesem Processe stattfindenden Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen erklären:

$$1)\ 3Sn + (2H_2O + 4NO + 6O) = 3SnO_2 + 2H_2O + 4NO;$$

$$2)\ 3SnO_2 + 6H_2O = 3H_4SnO_4.$$

Zu bemerken ist, dass der Grad der Verdünnung der Salpetersäure durch Wasser, sowie die angewandte Temperatur Einfluss auf die Natur des Zersetzungsproductes der Salpetersäure haben, indem unter Umständen dem Stickoxydgas Stickoxydulgas, Stickgas, Ammoniak beigemengt sein kann.

Versuch. Wenn man Phosphor in einer Retorte mit Salpetersäure kocht, so entwickelt sich langsam Stickoxydgas, und in der Retorte bleibt Phosphorsäure zurück. Zum Zweck der technischen Darstellung der Phosphorsäure thut man gut die übergehende Flüssigkeit, welche immer noch beträchtliche Quantitäten Salpetersäure enthält, wieder in die Re-

torte zurückzuschütten. Fasst man die Phosphorsäure zunächst als Phosphorsäureanhydrit und Wasser auf, also

$$2\,H_3PO_4 = P_2O_5 + 3\,H_2O,$$

so hat man, um die Gleichung für die Wechselwirkung zu finden, die Frage zu stellen: wieviel Moleküle Salpetersäure braucht man, um 2 At. Phosphor in Phosphorsäureanhydrit zu verwandeln? Da 2 At. Phosphor 5 At. Sauerstoff verlangen, so muss man soviel Salpetersäure anwenden, dass 5 At. Sauerstoff daraus frei werden können; da nun 2 Mol. Salpetersäure das Oxydationsvermögen von 3 At. Sauerstoff haben, so haben $\frac{10}{3}$ Mol. Salpetersäure das Oxydationsvermögen von 5 At. Sauerstoff; man hat also zu 2 At. Phosphor $\frac{10}{3}$ Mol. Salpetersäure, oder zu 6 At. Phosphor 10 Mol. Salpetersäure zu setzen; da ferner 2 At. Phosphor, nachdem sie sich in Phosphorsäureanhydrit verwandelt haben, noch 3 Mol. Wasser bedürfen, um Phosphorsäure zu bilden, so müssen 6 At. Phosphor 9 Mol. Wasser haben; aus 10 Mol. Salpetersäure werden 5 Mol. Wasser verfügbar, folglich müssen zu den 10 Mol. Salpetersäure noch 4 Mol. Wasser hinzugefügt werden. Die Gesammtgleichung für die Wechselwirkung von Phosphor mit wässeriger Salpetersäure gestaltet sich also:

$$6\,P + 4\,H_2O + 10\,HNO_3 = 6\,H_3PO_4 + 10\,NO.$$

Die Gleichungen für die speciellen Vorgänge sind:

$$1)\ 6\,P + (5\,H_2O + 10\,NO + 15\,O) = 3\,P_2O_5 + 10\,NO + 5\,H_2O;$$

$$2)\ 3\,P_2O_5 + 5\,H_2O + 4\,H_2O = 3\,(P_2O_5,\ 3\,H_2O) = 6\,H_3PO_4.$$

Die Wechselzersetzung von wässeriger Salpetersäure mit Phosphor ist die Grundlage für die technische Darstellung reiner Phosphorsäure.

Versuch. Man koche feingepulverten Schwefel in einer Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure; die Flüssigkeit enthält, nachdem man längere Zeit gekocht hat, eine kleine Menge Schwefelsäure, deren Anwesenheit man durch Zusatz von Baryumchlorid (S. 170) nachweisen kann. Der chemische Process findet statt nach der Gleichung

$$S + H_2N_2O_6 = H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Versuch. Da Schwefelsäure wegen ihrer kräftigen Wirkungen in technischer Hinsicht von grosser Bedeutung ist, und da es wegen des vielfachen Bedarfs sehr wichtig ist, sie möglichst billig darzustellen, so liegt der Gedanke nahe, dass man möglicherweise den Sauerstoff der atmosphärischen Luft in Anwendung bringen könne. Vielfache Versuche haben aber den Beweis geführt, dass der freie Sauerstoff unmittelbar den Schwefel nur bis zu Schwefligsäureanhydrit oxydiren kann. Es bliebe also noch zu untersuchen, ob man das durch Verbindung von Schwefel

oder Schwefelmetallen dargestellte Schwefligsäureanhydrit durch Salpetersäure in Schwefelsäure verwandeln kann. Leitet man in eine dreihalsige Flasche durch ein Rohr Wasserdampf, durch ein zweites Schwefligsäureanhydrit und durch ein drittes Rohr Salpetersäuredampf, während man gleichzeitig durch eine vierte Röhre der Luft Austritt gestattet, so bildet sich zunächst durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrit und Salpetersäure Schwefelsäure und Stickstoffsuperoxyd, nach der Gleichung

$$1)\ SO_2 + H_2N_2O_6 = H_2SO_4 + 2NO_2$$

oder

$$SO_2 + (H_2O + O + N_2O_4) = H_2SO_4 + 2NO_2;$$

da aber 3 Mol. Stickstoffsuperoxyd gewissermaassen als Verbindung von Salpetersäureanhydrit und Stickstoffoxyd aufgefasst werden können

$$(N_3O_6 = N_2O_5, NO),$$

so ist es begreiflich, dass Wasser durch das Streben, mit dem Salpetersäureanhydrit eine Säure zu bilden, die Zersetzung des Stickstoffsuperoxyds in Salpetersäure und Stickstoffoxyd veranlasst, so dass

$$2)\ 3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

oder

$$(N_2O_5, NO + H_2O) = H_2N_2O_6 + NO.$$

Bei der oben bezeichneten Einrichtung des Apparats würden durch Behandlung von Schwefligsäureanhydrit, Wasser und Salpetersäure schliesslich als Zersetzungsproducte Schwefelsäure und Stickstoffoxydgas entstehen. Wenn man nun aber ferner beachtet, dass nach S. 86 Stickstoffoxyd sich mit Sauerstoff zu Stickstoffsuperoxyd verbindet, indem

$$3)\ NO + O = NO_2$$

ist, so wird man, wenn man in die dreihalsige Flasche fortwährend Sauerstoff einleitet, das sich ausscheidende Stickstoffoxyd fortwährend in Stickstoffsuperoxyd verwandeln können; dieses wird fortwährend sich mit Wasserdampf in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzen, und von diesen beiden Körpern wird der erstere fortwährend neue Mengen von Schwefligsäureanhydrit in Schwefelsäure verwandeln, während der letztere mit einer neuen Menge von Sauerstoff Stickstoffsuperoxyd bilden wird u. s. w. Hierdurch wird ersichtlich, dass eine Einrichtung, bei welcher fortwährend Schwefligsäureanhydrit, Wasserdampf und Sauerstoff hinzuströmt, nur einen anfänglichen Zusatz von Salpetersäure beansprucht, so dass durch eine kleine Menge Salpetersäure eine unendlich grosse Menge von Schwefelsäure dargestellt werden kann. Eine solche Einrichtung bildet die Grundlage für den sogenannten Bleikammerprocess, durch welchen in grossen mit Blei ausgeschlagenen Kammern technisch die Schwefelsäure im Grossen dargestellt wird. Da man aber in diesen Schwefelsäurefabriken möglichst billig arbeiten will, so leitet man nicht reinen Sauerstoff, sondern die nichts kostende atmosphärische Luft ein, hat aber dadurch den Uebelstand, dass man die Kammern bald mit

Stickstoff anfüllt, der natürlicher Weise den Zutritt der anderen Stoffe verhindern würde. Zur Beseitigung des Stickstoffs wird ein fortwährender Luftzug hergestellt; da aber hierdurch neben dem Stickstoff auch Salpetersäuredampf fortgerissen wird, so muss eine Vorkehrung getroffen werden, dass dieser Verlust fortwährend ersetzt wird. Zu bemerken ist, dass bei mangelndem Wasserdampf das Stickstoffsuperoxyd mit Schwefelsäureanhydrit eine eigenthümliche Verbindung eingeht, welche in farblosen Krystallen, den sogenannten Bleikammerkrystallen, erscheint; durch grössere Mengen von Wasserdampf wird aber die Verbindung zersetzt, indem sich Wasser und Schwefelsäureanhydrit zu Schwefelsäure

$$(SO_3 + H_2O = H_2SO_4)$$

verbindet, und Stickstoffsuperoxyd wieder ausgeschieden wird.

Der grosse Bedarf an Schwefelsäure, welche durch den Bleikammerprocess unter dem Namen englische Schwefelsäure dargestellt wird, wird grösstentheils durch die Seifenfabrikation bedingt, insofern als zur Darstellung der Seife Natriumcarbonat (Soda) verlangt wird, dieses letztere aber mit Hülfe von Natriumsulfat (Glaubersalz) und dieses wieder durch Einwirkung von Natriumchlorid und Schwefelsäure dargestellt wird.

Die Untersuchung des Wesens der Processe, welche bei der Darstellung der englischen Schwefelsäure vor sich gehen, hat die Einwirkung der Salpetersäure auf einfache Stoffe aufgeklärt. Es ist bekannt, dass die concentrirte Salpetersäure beim Erhitzen oder bei der Einwirkung des Lichtes sich in Wasser, Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff zerlegt, so zwar, dass die Nitrate, welche sich bei nicht sehr hoher Temperatur zersetzen, z. B. Bleinitrat oder Mercurinitrat, als Zersetzungsproducte Metalloxyd, Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff geben, und dass sich die Salpetersäure mit Schwefligsäureanhydrit in Schwefelsäure und Stickstoffsuperoxyd zersetzt: aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, dass die Salpetersäure bei der Einwirkung auf andere Stoffe sich zunächst in Wasser, Stickstoffsuperoxyd und Sauerstoff zerlegt

$$(2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O),$$

dass aber dann das Stickstoffsuperoxyd, NO_2, wovon 3 Mol. N_3O_6 auch als Verbindung von 2 Mol. Salpetersäureanhydrit und 1 Mol. Stickstoffoxyd

$$(N_3O_6 = N_2O_5, NO)$$

aufgefasst werden können, durch Wasser, welches ein Bestreben hat sich mit dem Salpetersäureanhydrit zu Salpetersäure zu verbinden, nach der Gleichung

$$N_2O_5, NO + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzt wird. So ist es also zu erklären, dass bei der Wechselwirkung von Salpetersäure mit einfachen Stoffen als Zersetzungsproduct nicht Stickstoffsuperoxyd, sondern Stickstoffoxyd erscheint.

26. Oxydation des Kohlenstoffs durch Schwefelsäure.

Versuch. Wenn man Kohle mit concentrirter Schwefelsäure kocht, so erhält man als Zersetzungsproducte Kohlensäureanhydrit, Schwefligsäureanhydrit und Wasser, so dass der Gesammtprocess durch die Gleichung

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2H_2O + 2SO_2$$

ausgedrückt werden kann. Zur Erklärung des besonderen Vorganges kann man sich vorstellen, dass der Kohlenstoff bei der Temperatur von mehr als 200° eine grössere Verwandtschaft zu Sauerstoff besitzt, als Schwefligsäureanhydrit, und daher mit demselben die Stelle vertauscht; schreibt man daher 2 Mol. Schwefelsäure mit der Formel der Typentheorie $\left.\begin{matrix}H_4\\2SO_2\end{matrix}\right\}O_4$, so setzt sich der vierwerthige Kohlenstoff an die Stelle der beiden zweiwerthigen Moleküle Schwefligsäureanhydrit, so dass eine Verbindung von der Form

$$H_4CO_4 \text{ oder } H_2O + H_2CO_3$$

entsteht; letztere zersetzt sich im Entstehungsmomente in Wasser und Kohlensäureanhydrit. — Aus diesem Versuche geht hervor, dass 1 Mol. Schwefelsäure das Oxydationsvermögen von 2 At. Sauerstoff hat.

H. Bildung von Salzen durch Wechselwirkung von positiven Radicalen (Metallen) mit Säuren unter Oxydation des Wasserstoffs der letzteren.

27. Bildung von Sulfaten durch Wechselwirkung von Metallen mit Schwefelsäure unter gleichzeitiger Einwirkung von freiem Sauerstoff.

Unter Nr. 7 der Wechselwirkungen S. 140 ist durch Versuche der Beweis geliefert, dass die Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden oder im Allgemeinen die sogenannten leichten Metalle und ausserdem Mangan, Nickel, Kobalt, Cadmium, Zinn, Zink und Eisen mit wässeriger kalter Schwefelsäure in Wechselwirkung treten, so dass Wasserstoff und Salz gebildet wird, dass dagegen Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Gold und Platin in wässeriger kalter Säure unter Entwickelung von Wasserstoff nicht aufgelöst werden. Der Grund für dieses verschiedene Ver-

halten der Metalle liegt jedenfalls darin, dass die unedelen Metalle eine grössere Neigung zur Salzbildung, also im Besonderen ein grösseres Bestreben sich mit SO_4 zu einem Salze zu verbinden zeigen, als die edelen, oder dass bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung anderer Körper der Wasserstoff mehr Verwandtschaft zu SO_4 zeigt, als die edelen Metalle, dagegen weniger als die unedelen. Es würde daher nahe liegen durch Versuche zu ermitteln, ob eine Bildung von Sulfat eintritt, sobald man einen Stoff hinzufügt, welcher ein grosses Bestreben zeigt, sich mit Wasserstoff zu verbinden. Ein solcher Stoff ist Sauerstoff.

Versuch. Wird ein Kupferblech mit Schwefelsäure befeuchtet mehrere Tage hinter einander bei gewöhnlicher Temperatur dem Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so wird die Flüssigkeit allmählich bläulich und setzt kleine blaue Krystalle von Kupfersulfat ab. Die Wechselwirkung zwischen Kupfer, Schwefelsäure und Sauerstoff besteht also darin, dass das Kupfer das Bestreben hat, an der Stelle des Wasserstoffs sich mit SO_4 zu verbinden, und dass der Austritt des Wasserstoffs erst durch die Anziehung des Sauerstoffs und des Wasserstoffs erfolgt; die beiden stattfindenden Processe werden durch die Specialgleichungen

$$H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + H_2$$

und

$$H_2 + O = H_2O,$$

oder durch die Gesammtgleichung

$$H_2SO_4 + Cu + O = CuSO_4 + H_2O$$

ausgedrückt.

28. Bildung von Sulfaten durch Wechselwirkung von Metallen unter gleichzeitiger Einwirkung von Salpetersäure.

Versuch. Durch frühere Versuche ist erwiesen, dass zwei Moleküle Salpetersäure das Oxydationsvermögen von 3 At. Sauerstoff haben, und dass die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur vornehmlich wegen ihres flüssigen Zustandes ein grösseres Bestreben hat, andere Körper zu oxydiren, als Sauerstoff selbst. Es ist daher zu erwarten, dass auch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Metalle befördert wird durch Zusatz von Salpetersäure.

Versuch. Giesst man zu Kupferspähnen Schwefelsäure, so erfolgt keine Einwirkung; fügt man aber hierauf Salpetersäure hinzu, so löst sich das Kupfer unter Entwickelung eines braunen Gases, nämlich Stick-

stoffsuperoxyd, auf, und es bleibt Kupfersulfat zurück. Der Gesammtprocess wird durch die Gleichung

$$Cu + H_2SO_4 + 2HNO_3 = CuSO_4 + 2H_2O + 2NO_2$$

ausgedrückt.

Die Gleichungen für die angegebenen Einwirkungen sind:

$$1)\ Cu + H_2SO_4 = H_2 + CuSO_4$$

oder

$$2)\ 2H + 2HNO_3 = 2H_2O + 2NO_2.$$

Dass sich in diesem Falle nicht Stickstoffoxydgas, sondern Stickstoffsuperoxyd bildet, ist der Natur der Salpetersäure (nach S. 107) angemessen; da durch die Gegenwart der Schwefelsäure das Wasser gebunden wird, so kann dies nicht das Stickstoffsuperoxyd veranlassen, sich mit ihm in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zu zersetzen.

29. Bildung von Sulfaten durch Wechselwirkung von Metallen und Schwefelsäure unter gleichzeitiger oxydirender Einwirkung heisser Schwefelsäure.

In Nr. 26 der Wechselwirkungen (S. 225) ist gezeigt worden, dass siedende Schwefelsäure mit Kohle sich so zersetzt, dass Wasser, Schwefligsäureanhydrit und Kohlensäureanhydrit entsteht; es liegt daher nahe zu versuchen, ob nicht auch Wasserstoff im Momente des Entstehens eine ähnliche Zersetzung der Schwefelsäure verursacht.

Versuch. Wenn man Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure kocht, so entsteht unter Aufbrausen Schwefligsäureanhydrit, während eine pulverige Masse zurückbleibt, welche beim Behandeln mit Wasser sich in eine blaue Lösung von Kupfersulfat umwandelt. Dieser Gesammtprocess wird durch die Gleichung

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

dargestellt; die besonderen chemischen Vorgänge sind hierbei:

$$1)\ Cu + H_2SO_4 = H_2 + CuSO_4;$$

$$2)\ H_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2$$

oder

$$H_2 + (H_2O + SO_2 + O) = H_2O + H_2O + SO_2.$$

Durch diesen Vorgang wird zugleich das schon öfters erwähnte Streben der Metalle, mit Säuren Salze zu bilden, bestätigt.

Wenn man die durch Wechselwirkung des Kupfers und der Schwefelsäure entstehende Masse in Wasser auflöst und die Lösung filtrirt, so bleibt auf dem Filtrum eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers zurück, welches sich als Kupfersulfid ausweist. Es ist das ein Beweis,

dass ein Theil der Schwefelsäure in der Siedehitze sich nicht allein bis zu Schwefligsäureanhydrit, sondern sogar zu freiem Schwefel reducirt, und dass dieser im Entstehungsmomente sich mit einem Theile des Kupfers zu Kupfersulfid verbindet.

Versuch. Concentrirte kalte Schwefelsäure wirkt auf Quecksilber nicht ein; erhitzt man sie aber zum Sieden, so erhält man unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrit eine weisse feste Masse von Quecksilbersulfat, welche beim Behandeln mit Wasser sich in basisches und saures Quecksilbersulfat zersetzt. Die Gleichung für die Wechselwirkung von Quecksilber und Schwefelsäure in höherer Temperatur ist:

$$Hg + 2H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O + HgSO_4.$$

Versuch. Kocht man Silberfeile mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrit weisses in Wasser schwerlösliches Silbersulfat:

$$2Ag + 2H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O + Ag_2SO_4.$$

Versuch. Setzt man zu Eisen concentrirte kalte Schwefelsäure, so findet nur im Anfange in geringem Grade eine Reaction statt; erhitzt man dagegen bis zum Sieden, so verhält sich das Eisen vollständig wie Kupfer, indem es Ferrosulfat und Schwefligsäureanhydrit giebt. Die Wechselwirkung findet also nach der allgemeinen Gleichung

$$Fe + 2H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O + FeSO_4,$$

oder nach den besonderen Gleichungen

$$Fe + H_2SO_4 = H_2 + FeSO_4$$

und

$$H_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2$$

statt.

Das Verhalten des Eisens zu concentrirter heisser Schwefelsäure verglichen mit dem Verhalten des Eisens zu concentrirter kalter Schwefelsäure sowie zu der mit Wasser verdünnten kalten Schwefelsäure deutet auf die Wichtigkeit der Anwesenheit des Wassers hin, sobald dieses als Lösungsmittel auftritt. Dass Eisen auch mit verdünnter heisser Schwefelsäure Wasserstoff und nicht Schwefligsäureanhydrit entwickelt, ist aus dem Umstande zu erklären, dass wässerige Schwefelsäure bei niederer Temperatur siedet, als concentrirte, und dass daher die Temperatur zu einer tieferen Zersetzung der Schwefelsäure nicht hinreichend hoch ist.

Versuch. Zink verhält sich gegen Schwefelsäure ähnlich wie Eisen, nur dass es noch kräftiger einwirkt und einen Theil der Schwefelsäure zu Schwefel reducirt, welcher als gelber Absatz erscheint.

Versuch. Blei wird von verdünnter kalter und heisser Schwefelsäure nicht angegriffen; daher wird Blei in den Schwefelsäurefabriken sowohl

zur inneren Bekleidung der Bleikammern, als auch zur Concentrirung der verdünnten Schwefelsäure durch Abdampfen bis zu einem gewissen Grade angewandt; dagegen wirkt Blei auf ziemlich concentrirte Schwefelsäure zersetzend ein; man bedient sich daher in den Schwefelsäurefabriken der Platingefässe, um Schwefelsäure von höherem specifischen Gewichte zu erzielen.

Gold und Platin werden von Schwefelsäure nicht angegriffen; man bedient sich daher der Schwefelsäure um aus goldhaltigem Silber das Gold auszuscheiden, da das Silber sich mit Schwefelsäure in Silbersulfat verwandelt, das Gold aber ungelöst bleibt.

30. Bildung von Chloriden durch Wechselwirkung von Metallen mit Salzsäure unter gleichzeitiger Einwirkung von freiem Sauerstoff.

Versuch. Wenn man Kupfer mit Salzsäure unter Luftzutritt längere Zeit in Berührung lässt, so bildet sich Wasser und Kupferchlorid, nach der Gleichung

$$Cu + H_2Cl_2 + O = CuCl_2 + H_2O.$$

Die einzeln neben einander stattfindenden Processe sind dieselben, wie sie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer unter Einwirkung von Sauerstoff stattfinden, nämlich: 1) das Kupfer hat das Streben mit dem Chlor Kupferchlorid zu bilden:

$$Cu + H_2Cl_2 = H_2 + CuCl_2;$$

2) da aber die Verwandtschaft des Kupfers zum Chlor nicht gross genug ist, um das Chlor dem Wasserstoff zu entziehen, so erfolgt erst die Verbindung, wenn von einer anderen Seite her der Wasserstoff ebenfalls angezogen wird, nämlich vom Sauerstoff:

$$H_2 + O = H_2O.$$

31. Bildung von Chloriden durch Wechselwirkung von Salzsäure unter gleichzeitiger oxydirender Einwirkung von Salpetersäure.

Versuch. Salzsäure wirkt auf Kupfer, wenn es dem Luftzutritt ausgesetzt ist, nur sehr langsam ein, sobald man statt des Sauerstoffs der Luft Salpetersäure einwirken lässt, geht die Wechselwirkung rasch von Statten, und man erhält Wasser, Kupferchlorid und Stickoxydgas als Zersetzungsproducte. Die Anzahl der Moleküle der einzelnen Körper, welche in Wechselwirkung treten, ist leicht zu finden. Geht man davon aus, dass 2 Mol. Salpetersäure in wässerigen Lösungen das Oxydations-

vermögen von 3 At. Sauerstoff haben, d. h. 3 At. Sauerstoff an andere Stoffe abgeben können (S. 221), dass ferner 3 At. Sauerstoff 6 At. Wasserstoff sättigen, sodann dass 6 At. Wasserstoff in der Salzsäure mit 6 At. Chlor verbunden sind, und endlich dass 6 At. Chlor sich mit 3 At. des zweiwerthigen Kupfers verbinden, so stellt sich für den gesammten Process die Gleichung heraus:

$$3\,Cu + 6\,HCl + 2\,HNO_3 = 3\,CuCl_2 + 4\,H_2O + 2\,NO;$$

die Gleichungen für die speciellen Vorgänge sind:

$$1)\ 3\,Cu + 6\,HCl = Cu_3Cl_6 + 6\,H;$$

$$2)\ 6\,H + 2\,HNO_3 = 4\,H_2O + 2\,NO$$

oder

$$6\,H + (H_2O + 2\,NO + 3\,O) = H_6O_3 + H_2O + 2\,NO.$$

Die Einwirkung des Gemisches von Salzsäure und Salpetersäure lässt sich aber auch in folgender Weise erklären: Wenn 1 Mol. Salpetersäure mit 3 Mol. Salzsäure (oder 2 Mol. Salpetersäure mit 6 Mol. Salzsäure) gemischt werden, so wirken diese schon bei gewöhnlicher Temperatur so auf einander ein, dass der Wasserstoff der Salzsäure sich mit einem Theile des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Wasser verbindet, und Chlor und Stickstoffoxyd frei werden; beim Erhitzen der Flüssigkeit scheiden sich auch beide Körper als Gase aus der Flüssigkeit aus, während bei gewöhnlicher Temperatur ein Theil des Chlors mit dem Stickoxydgas in einer eigenthümlichen Verbindung vereinigt bleibt, der andere Theil Chlor aber in dem Wasser gelöst bleibt; die gesammte Menge des Chlors tritt aber auch aus der Flüssigkeit aus, sobald ein anderer Körper, z. B. ein Metall, welches zu dem Chlor Verwandtschaft zeigt, mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Hiernach kann das Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure auch als eine mit Stickoxydgas versetzte wässerige Auflösung von Chlor und die Auflösung der Metalle in diesem Gemisch als ein Verbindungsprocess betrachtet werden. Nach dieser Auffassung würde sich die Wechselwirkung des Kupfers mit der Salpeter-Salzsäure auch durch folgende specielle Gleichungen ausdrücken lassen:

$$1)\ 6\,HCl + 2\,HNO_3 = 4\,H_2O + 2\,NO + 6\,Cl$$

oder

$$H_6Cl_2 + (H_2O + N_2O_2 + O_3) = H_6O_3 + H_2O + N_2O_2 + O_3,$$

oder, da in der oberen Gleichung alle Coëfficienten durch 2 dividirbar sind,

$$3\,HCl + HNO_3 = 2\,H_2O + NO + 3\,Cl;$$

$$2)\ 3\,Cu + 6\,Cl = 3\,CuCl_2.$$

Hiernach kann man in Betreff der Wirkung des Gemisches von Salpetersäure und Salzsäure den allgemeinen Satz aussprechen:

Ein Gemisch von 6 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Salpetersäure ist gleichbedeutend mit einer wässerigen Lösung von 6 At. Chlor,

oder: ein Gemisch von 3 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Salpetersäure ist gleichbedeutend mit einer wässerigen Lösung von 3 At. Chlor.

Versuch. Wenn man Gold (am besten als Feilspähne oder als dünnes Goldblech) mit einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur behandelt, so löst sich das Gold zu einer braunrothen bis rothgelben Flüssigkeit auf, welche eine wässerige Lösung von Goldchlorid, $AuCl_3$, ist. Der hierbei stattfindende chemische Process kann durch die Gleichung:

$$Au + (3\,HCl + HNO_3) = AuCl_3 + 2\,H_2O + NO$$

ausgedrückt werden, wobei zu beachten ist, 1) dass Gold dreiwerthig ist, und daher 3 Atome Chlor sättigt, und 2) dass

$$3\,HCl + HNO_3$$

als

$$2\,H_2O + NO + 3\,Cl$$

aufgefasst werden kann. Da ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure Gold auflöst, und da das Gold im Mittelalter als König der Metalle aufgefasst wurde, so führt die Mischung auch den Namen „Königswasser". Uebrigens verdankt das Königswasser die Eigenschaft, auch die edelsten Metalle aufzulösen, nicht etwa dem Umstande, dass es aus zwei Säuren besteht (ein Gemisch von Schwefelsäure und Salzsäure, und von Schwefelsäure und Salpetersäure löst Gold nicht auf), sondern der Eigenthümlichkeit, Chlor zu entwickeln. Man könnte daher, wenn es nur darauf ankäme Gold aufzulösen, auch ein Gemenge von Braunstein und Salzsäure (S. 10), oder ein Gemenge von Braunstein, Schwefelsäure und Kochsalz, oder ein Gemenge von Kaliumnitrat und Salzsäure, oder Kaliumnitrat, Natriumchlorid und Schwefelsäure u. a. m. anwenden; es wird aber stets der Uebelstand sich herausstellen, dass das erhaltene Goldchlorid mit anderen Salzen verunreinigt wäre, während bei der Anwendung von Salpeter-Salzsäure das Nebenproduct, Stickoxydgas, wegen seines gasförmigen Zustandes aus der Lösung entweicht.

Versuch. Wird Platin mit Salpeter-Salzsäure emanirt, so erhält man aufgelöstes Platinchlorid, während Stickoxydgas entweicht. Da Platin vierwerthig ist, so nehmen 3 Atome Platin 12 Atome Chlor auf, folglich muss soviel Salpeter-Salzsäure angewandt werden, dass 12 Atome Chlor darin enthalten sind, nämlich 12 Moleküle Salzsäure und 4 Moleküle Salpetersäure, oder

$$4\,(3\,HCl + HNO_3);$$

die Gleichung für die Wechselwirkung von Platin mit Salpeter-Salzsäure ist demnach:

$$3\,Pt + 4\,(3\,HCl + HNO_3) = 3\,PtCl_4 + 8\,H_2O + 4\,NO$$

oder

$$3\,Pt + 4\,(3\,Cl + 2\,H_2O + NO) = 3\,PtCl_4 + 8\,H_2O + 4\,NO.$$

Versuch. Wird Quecksilber mit Salpeter-Salzsäure behandelt, so erhält man eine Lösung von Quecksilberchlorid, während Stickoxydgas entweicht:

$$3\,Hg + 2\,(3\,HCl + HNO_3) = 3\,HgCl_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Versuch. Auf Silber wirkt Salpeter-Salzsäure nicht schnell ein, da das sich bildende Silberchlorid in Wasser unlöslich ist; die Gleichung des Processes ist:

$$3\,Ag + (3\,HCl + HNO_3) = 3\,AgCl + 2\,H_2O + NO.$$

Handelt es sich darum, Silberchlorid darzustellen, so wird man zweckmässiger durch Auflösung von Silber in Salpetersäure Silbernitrat darstellen, und hierauf die Lösung des letzteren durch Salzsäure oder durch die Lösung eines Chlorids fällen.

32. Bildung von Nitraten durch Wechselwirkung von Metallen mit Salpetersäure unter gleichzeitiger oxydirender Einwirkung von Salpetersäure.

Versuch. Wenn man Kupfer mit Salpetersäure bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur behandelt, so erhält man eine blaue Lösung von Kupfernitrat, während Stickoxydgas entweicht. Diese Wechselwirkung findet in der Weise statt, dass zunächst ein Atom Kupfer an die Stelle des Wasserstoffs von einem Doppelmolekül Salpetersäure zu treten sucht, um Kupfernitrat zu bilden, und dass der ausgeschiedene Wasserstoff im Entstehungsmomente sich mit dem schwach gebundenen Sauerstoff eines anderen Theiles Salpetersäure verbindet. Da nun 2 Moleküle Salpetersäure in wässerigen Lösungen das Oxydationsvermögen von 3 Atomen Sauerstoff haben, so würden diese 3 Atome Sauerstoff sich mit 6 Atomen Wasserstoff verbinden; diese 6 Atome Wasserstoff sind in 6 Molekülen Salpetersäure vorhanden, und an ihre Stelle treten sodann 3 Atome des zweiwerthigen Kupfers. Ueberhaupt entspricht der Vorgang den bei der Auflösung der edeleren Metalle in Salzsäure und Schwefelsäure stattfindenden Vorgängen, und kann durch die allgemeine Gleichung:

$$3\,Cu + 6\,HNO_3 + 2\,HNO_3 = 3\,CuN_2O_6 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

und durch die besonderen Gleichungen:

$$1)\ Cu_3 + H_6N_6O_{18} = H_6 + Cu_3N_6O_{18},$$
$$2)\ H_6 + (O_3 + H_2O + 2\,NO) = H_6O_3 + H_2O + 2\,NO$$

ausgedrückt werden.

Versuch. Behandelt man Quecksilber mit heisser concentrirter Salpetersäure, so erhält man unter Entwickelung von Stickoxydgas Mercurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd); nach der Gleichung

$$3\,Hg + 6\,HNO_3 + 2\,HNO_3 = 3\,HgN_2O_6 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Versuch. Man stelle Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure längere Zeit hin, bis sich kurze Säulen gebildet haben; diese sind Einfach-Mercuronitrat (salpetersaures Quecksilberoxydul), $Hg_2N_2O_6$; die allgemeine Gleichung für den Process ist

$$6\,Hg + 6\,HNO_3 + 2\,HNO_3 = 3\,Hg_2N_2O_6 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Versuch. Wenn man Silber mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so erhält man eine Lösung Silbernitrat (Höllenstein), aus welcher sich nach dem Abdampfen farblose Krystalle abscheiden. Die Gleichung für die Wechselwirkung von Silber und Salpetersäure ist:

$$3\,Ag + 3\,HNO_3 + HNO_3 = 3\,AgNO_3 + 2\,H_2O + NO$$

oder

$$6\,Ag + H_6N_6O_{18} + (H_2O + 2\,NO + 3\,O) = 6\,AgNO_3 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Versuch. Bleinitrat kann man ebenfalls zweckmässig durch Auflösung von Blei in Salpetersäure darstellen nach der Gleichung

$$3\,Pb + 6\,HNO_3 + 2\,HNO_3 = 3\,PbN_2O_6 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Versuch. Wenn man Wismuth mit Salpetersäure behandelt, so erhält man normales Wismuthnitrat und zwar, da Wismuth dreiwerthig ist, von der Zusammensetzung BiN_3O_9. Die Wechselwirkung der beiden Körper geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$Bi + 3\,HNO_3 + HNO_3 = BiN_3O_9 + 2\,H_2O + NO$$

oder

$$2\,Bi + 6\,HNO_3 + 2\,HNO_3 = Bi_2N_6O_{18} + 4\,H_2O + 2\,NO;$$

die erhaltene Lösung des Wismuthnitrats wird durch Abdampfen concentrirt; durch Abkühlen erhält man wasserhelle Krystalle von der Zusammensetzung $Bi_2N_6O_{18}, 9\,H_2O$. In Wasser lösen sich die Krystalle nur theilweise, indem sie in unlösliches basisches und lösliches saures Wismuthnitrat zerfallen; in verdünnter Salpetersäure sind sie ohne Zersetzung löslich.

Gold und Platin sind in Salpetersäure nicht löslich.

Versuch. Wenn man Zink in sehr verdünnter Salpetersäure auflöst, so erhält man Zinknitrat und Stickstoffoxydul (nicht Stickoxyd); diese weitergehende Desoxydation der Salpetersäure ist auf die grosse Verwandtschaft des Zinks sowie anderer unedeler Metalle zu Sauerstoff zurückzuführen. Die allgemeine Gleichung für diesen Process ist:

$$4\,Zn + 8\,HNO_3 + 2\,HNO_3 = 4\,ZnN_2O_6 + 5\,H_2O + N_2O.$$

Die besonderen Vorgänge bestehen darin, dass zunächst Zink mit Salpetersäure Zinknitrat, Wasser und Stickstoffoxyd bildet, dass aber sogleich darauf ein anderer Theil Zink als sehr unedeles Metall das Stickstoffoxyd zu

Stickstoffoxydul reducirt, und dass endlich das entstandene Zinkoxyd sich mit Salpetersäure in Zinknitrat und Wasser umsetzt. Die speciellen Gleichungen für diese Vorgänge sind:

$$1)\ Zn_3 + H_6N_6O_{18} = H_6 + Zn_3N_6O_{18},$$
$$2)\ H_6 + H_2N_2O_6 = H_8O_4 + N_2O_2,$$
$$3)\ Zn + N_2O_2 = ZnO + N_2O,$$
$$4)\ ZnO + H_2N_2O_6 = H_2O + ZnN_2O_6.$$

Versuch. Wenn Zink mit concentrirter Salpetersäure übergossen wird, so löst es sich unter starker Wärmeerzeugung und heftiger Entwickelung eines Gemenges von Stickstoff, Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd auf.

Versuch. Gewöhnliche Salpetersäure greift das Eisen heftig an und bildet unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas und Stickstoffoxydulgas eine braune Lösung von saurem Ferrinitrat (salpetersaurem Eisenoxyd).

Versuch. Löst man Eisen in sehr verdünnter Salpetersäure auf, indem man zu Eisen, welches mit Wasser übergossen ist, Salpetersäure in kleinen Antheilen fügt, und tüchtig schüttelt, so dass die Masse sich nicht erhitzt, so bildet sich Ferronitrat (salpetersaures Eisenoxydul) und Ammoniumnitrat. Man hat sich diesen Vorgang so vorzustellen, dass zuerst Eisen und Salpetersäure in der gewöhnlichen Weise in Wechselwirkung treten, indem sich Ferronitrat, Wasser und Stickstoffoxyd bilden, von denen letzteres in der Flüssigkeit gelöst bleibt:

$$3Fe + 6HNO_3 + 2HNO_3 = 3FeN_2O_6 + 4H_2O + 2NO;$$

mit dem ausgeschiedenen, aber noch in der Flüssigkeit gelösten und mit Wasser chemisch verbundenen Stickstoffoxyd tritt ein viertes Atom Eisen in Wechselwirkung, indem es 1 Atom Sauerstoff entzieht, und hierdurch Eisenoxydul und Ammoniumnitrat bildet:

$$Fe + H_4O_2N_2O_2 = FeO + H_4O_2,\ N_2O = FeO + (H_4N)\,NO_3;$$

endlich tritt das gebildete Eisenoxydul mit 2 neuen Molekülen Salpetersäure in Wechselwirkung, so dass sich ein Molekül Ferronitrat und ein Molekül Wasser bilden:

$$FeO + H_2N_2O_6 = FeN_2O_6 + H_2O.$$

Der Gesammtprocess wird hiernach durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$4Fe + 10HNO_3 = 4FeN_2O_6 + 3H_2O + (H_4N)NO_3.$$

Die Thatsache, dass sich bei der Einwirkung von Zink auf verdünnte Salpetersäure neben dem Zinknitrat Stickstoffoxydul ausscheidet, während bei der Einwirkung von Eisen auf verdünnte Salpetersäure sich neben dem Ferronitrat Ammoniumnitrat bildet, steht im Zusammenhange mit der Eigenschaft des Stickoxydgases, sich in Lösungen von Ferrosalzen, nicht aber in Zinksalzen reichlich aufzulösen. Die unzersetzten Lösungen von Stickstoffoxyd in Ferrosalzen besitzen eine dunkelbraune Farbe.

I. Verwandlung der Metalloxydulsalze in Metalloxydsalze und umgekehrt.

33. Verwandlung der Ferrosalze in Ferrisalze.

Versuch. Eine Lösung von Ferrosulfat, $FeSO_4$ (Eisenvitriol, monatomes Eisensulfat, schwefelsaures Eisenoxydul), wird an der Luft trübe und verwandelt sich in eine bräunliche Flüssigkeit mit braunem Bodensatz. Dieser Vorgang besteht darin, dass durch Aufnahme von Sauerstoff das Ferrosalz sich in Ferrisalz, d. h. diatomes oder Eisenoxydsalz umwandelt; da aber in dem normalen Ferrosulfat auf 1 At. Eisen $1\,SO_4$ oder auf 2 At. Eisen $2\,SO_4$, in dem normalen Ferrisulfat dagegen auf 2 At. Eisen $3\,SO_4$ enthalten ist, so kann sich nicht normales Ferrosalz allein bilden, sondern es muss sich zugleich ein basisches Salz ausscheiden. Die Gleichung für den chemischen Process ist:

$$10\,FeSO_4 + 5\,O = 3\,(Fe_2S_3O_{12}) + (Fe_2)_2SO_9,$$

oder nach älterer Auffassung:

$$10\,FeOSO_3 + 5\,O = 3\,(Fe_2O_3,\ 3\,SO_3) + (2\,Fe_2O_3, SO)_3.$$

Das Trübwerden der Lösung des Ferrosulfats an der Luft, nicht aber die Oxydation, kann man verhindern, wenn man der Lösung eine kleine Menge Schwefelsäure zusetzt, wodurch das basische Salz, $(Fe_2)_2, SO_9$, in normales verwandelt wird. Liegt es in der Absicht, Ferrosulfat in Ferrisulfat zu verwandeln, so kann man die Oxydation beschleunigen, wenn man die Lösung filtrirt, so dass die Luft zu jedem Tropfen Zutritt erhält.

Versuch. Wenn man eine Lösung von Eisenchlorür, $FeCl_2$, an die Luft stellt, so zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen wie bei der Behandlung des Ferrosulfats, indem das Eisenchlorür in normales und basisches Eisenchlorid (Ferrichlorid, diatomes Eisenchlorid) zerfällt. Fügt man zu der Lösung etwas Salzsäure, so erhält man eine klare Lösung von Ferrichlorid:

$$2\,FeCl_2 + O + H_2Cl_2 = Fe_2Cl_6 + H_2O.$$

Versuch. Setzt man zu einer Lösung von 2 Mol. Ferrosulfat 1 Mol. Schwefelsäure und ausserdem Salpetersäure und erhitzt bis zum Sieden, so wirkt die Salpetersäure auf die höhere Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz ein, so dass die Salpetersäure zu Stickoxydgas reducirt wird, und indem sie in der Flüssigkeit gelöst bleibt, dieselbe dunkelbraun färbt;

durch Erhitzen bis zum Sieden wird das Stickoxydgas ausgetrieben, und die Lösung des Ferrisulfats hat jetzt eine hellgelbe Farbe. Dieser chemische Process wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = 3\,Fe_2S_3O_{12} + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Versuch. Wird eine Lösung von Eisenchlorür (Ferrochlorid), $FeCl_2$, mit Salzsäure und Salpetersäure versetzt und erwärmt, so verwandelt sich das Ferrochlorid in Ferrichlorid, indem es Chlor aufnimmt. Da nach S. 230 ein Gemisch von 6 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Salpetersäure gleichbedeutend ist mit einer wässerigen Lösung von 6 At. Chlor, letztere aber verbraucht werden um 6 Mol. Ferrochlorid in 3 Mol. Ferrichlorid zu verwandeln, so gestaltet sich die Gleichung für diese Wechselwirkung folgendermaassen:

$$6\,FeCl_2 + (6\,HCl + 2\,HNO_3) = 3\,Fe_2Cl_6 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Versuch. Es ist nach vorigem Versuche selbstverständlich, dass man, um Ferrochlorid in Ferrichlorid zu verwandeln, anstatt der Salpetersalzsäure Chlor in die Lösung einleiten könnte:

$$6\,FeCl_2 + 6\,Cl = 3\,Fe_2Cl_6.$$

Versuch. Aber auch Lösungen von anderen Ferroverbindungen können durch Chlor in Ferriverbindungen umgewandelt werden, indem Chlor auf das Wasser zersetzend einwirkt, so dass Sauerstoff zu der Ferroverbindung übergehen kann, und Salzsäure als Nebenproduct sich bildet. Soll z. B. Ferrosulfat in Ferrisulfat umgewandelt werden, so hat man zu der Lösung des Salzes die nöthige Menge Schwefelsäure zu setzen, hierauf Chlor hineinzuleiten und endlich die gebildete Salzsäure durch Erhitzen zu verdampfen: die Gesammtgleichung für diesen Process würde sein:

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + 2\,Cl = Fe_2S_3O_{12} + 2\,HCl.$$

Zur Erklärung dieses Processes kann man annehmen, dass entweder das Chlor sich unmittelbar mit dem Wasserstoff eines Moleküls Schwefelsäure verbindet, so dass SO_4 frei wird, oder dass 2 At. Chlor sich mit dem Wasserstoff von einem Molekül Wasser verbinden und dadurch Sauerstoff frei machen, welcher dann in derselben Weise auf das Ferrosulfat einwirkt, wie der freie Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

34. Verwandlung der Ferrisalze in Ferrosalze.

Versuch. Wenn man zu einer Auflösung von Ferrisulfat Schwefelwasserstoff setzt (S. 210), so erhält man einen weissgelben Niederschlag von Schwefel, während das Ferrisalz zu Ferrosalz reducirt ist:

$$(Fe_2)S_3O_{12} + H_2S = Fe_2S_2O_8 + SO_4H_2 + S = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + S.$$

Versuch. Leitet man in eine Auflösung von Eisenchlorid Schwefelwasserstoff, so erhält man einen Niederschlag von Schwefel, und in der Lösung bleibt Eisenchlorür:

$$(Fe_2)Cl_6 + H_2S = Fe_2Cl_4 + Cl_2H_2 + S = 2FeCl_2 + 2HCl + S;$$

es verbindet sich also hier der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit 2 Cl, wo er sich in dem vorigen Versuche mit SO_4 verbunden hatte.

Versuch. Man setze zu einer Lösung von Ferrisulfat, die durch Schwefelsäure etwas angesäuert ist, Eisenfeilspähne oder Draht und koche längere Zeit; das Ferrisulfat wandelt sich in Ferrosulfat um, wobei die braune Farbe der Flüssigkeit in eine blaugrüne übergeht. Dieses Resultat findet dadurch statt, dass das zugesetzte Eisen sich unmittelbar mit einem Theil des SO_4 verbindet; die Gleichung ist also entweder

$$(Fe_2)3SO_4 + Fe = Fe_2 2SO_4 + FeSO_4 = 3FeSO_4.$$

Auch Zink reducirt das Ferrisulfat zu Ferrosulfat.

Versuch. Leitet man in eine Lösung von Ferrisulfat Schwefligsäureanhydrit, so wird dieses zu Ferrosulfat reducirt, während 2 Mol. Schwefelsäure sich der Salzlösung beimischen. Die Wechselwirkung dieser Körper ist so zu erklären, dass das Schwefligsäureanhydrit zugleich mit einem Molekül Wasser den Sauerstoff des zweiten Moleküls Wasser anzieht und Schwefelsäure bildet, während andererseits der Wasserstoff des zweiten Moleküls Wasser mit der Atomgruppe SO_4 sich zu einem zweiten Molekül Schwefelsäure verbindet. Die Zersetzungsgleichung ist hiernach:

$$(Fe_2)3SO_4 + 2H_2O + SO_2 = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4,$$

oder mit Berücksichtigung der speciellen Reactionen:

$$(Fe_2)2SO_4, \underbrace{SO_4 + H_2}\ \underbrace{O + SO_2 + H_2O} = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2SO_4.$$

K. Bildung von Sauerstoffsalzen durch Wechselwirkung von negativen Radicalen mit Basen oder Metalloxyden bei gleichzeitiger Einwirkung oxydirender Körper.

35. Bildung von Chromaten, Manganaten und Hypermanganaten durch Einwirkung von Basen auf die Oxyde von Chrom und Mangan unter gleichzeitiger Einwirkung von freiem Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Körpern.

Auf Grund der vielfachen Versuche, welche beweisen, dass Säuren oder deren Anhydrite auf Körper, welche selbst elektropositive Radicale

(Metalle) sind, oder solche enthalten, so einwirken, dass Salze entstehen, lässt sich vermuthen, dass auch Basen oder deren Anhydrite unter günstigen Umständen mit elektronegativen Radicalen oder solchen Körpern, welche sich leicht in diese umwandeln können, in Wechselwirkungen treten, deren Resultat ein Salz ist.

Versuch. Wenn man Mangansuperoxyd (MnO_2) mit Kaliumhydroxyd in der oxydirenden Flamme des Löthrohrs in dem Oehr eines Platindrahts längere Zeit erhitzt, so wird die Probe ungefärbt, indem die beiden Körper zur Bildung von Kaliummanganat, K_2MnO_4, auf einander eingewirkt haben. Wenn man die beiden Körper Mangansuperoxyd und Kaliumhydroxyd zusammen in dem Verhältniss von

$$MnO_2 + K_2H_2O_2$$

mit dem Kaliummanganat vergleicht, so sind auf beiden Seiten 1 At. Mangan und 2 At. Kalium vorhanden, dagegen vor der Einwirkung 4 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff, und nach der Einwirkung 4 At. Sauerstoff und kein Wasserstoff; hieraus geht hervor, dass der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff der Luft verbunden hat und als Wasser verdampft ist. Der Gesammtprocess wird hiernach durch die Gleichung

$$\left.\begin{matrix}K_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + MnO_2 + O = \left.\begin{matrix}K_2\\MnO_2\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O$$

ausgedrückt; im Besonderen haben aber folgende Reactionen stattgefunden: 1) das elektronegative Radical MnO_2 hat seine Stelle mit dem H_2 des Kaliumhydroxyds umgetauscht:

$$K_2H_2O_2 + MnO_2 = K_2 + MnO_4 + H_2$$

und 2) das austretende H_2 hat sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbunden:

$$H_2 + O = H_2O.$$

Versuch. Schneller und sicherer lässt sich die Einwirkung von Mangansuperoxyd auf Kaliumhydroxyd veranlassen, wenn man anstatt des freien Sauerstoffs leicht zersetzbare Sauerstoffverbindungen hinzusetzt, z. B. Kaliumnitrat. Das Kaliumnitrat zersetzt sich hierbei in Kaliumoxyd, Stickstoff und Sauerstoff. Die allgemeine Formel für den Process ist:

$$8KHO + 5MnO_2 + 2KNO_3 = 5K_2MnO_4 + 4H_2O + 2N;$$

die besonderen Reactionen werden durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$1)\ K_8H_8O_8 + Mn_4O_8 = K_8Mn_4O_8O_8 + H_8,$$

$$2)\ H_8 + K_2N_2O_6 = H_8O_4 + K_2O + N_2 + O,$$

$$3)\ K_2O + O + MnO_2 = K_2MnO_4.$$

Da das Oxydationsmittel der Mischung beigefügt wird, so kann man zum Behuf der Darstellung des Kaliummanganats die fein gepulverte

Mischung in einem geschlossenen Tiegel glühen; nachdem der Tiegel aus dem Feuer herausgenommen und erkaltet ist, wird der Inhalt in sehr wenig Wasser aufgelöst. In reinem Wasser ist das Kaliummanganat nicht ohne Zersetzung löslich, in einer Auflösung von Kali dagegen löst sich das Salz mit intensiv dunkelgrüner Farbe. Da das Salz sich mit organischen Substanzen leicht zersetzt, so kann die Flüssigkeit nicht wohl filtrirt werden, daher lässt man sie sich durch Absetzen klären. Wird die Lösung unter dem Recipienten der Luftpumpe mit Schwefelsäure zusammengestellt, so scheiden sich daraus dunkelgrüne wasserfreie Krystalle von der Form des Kaliumsulfats ab. Da das Salz durch eine grössere Menge Wasser, oder durch eine Säure (sogar schon durch die Kohlensäure der Luft) zersetzt wird, indem es zunächst in Kaliumhypermanganat und gewässertes Mangansuperoxyd zerfällt, und hierdurch seine Farbe von Grün in Roth ändert, so führte es früher den Namen „mineralisches Chamäleon"; in neuerer Zeit bezeichnet man durch diesen Namen gewöhnlich das Kaliumhypermanganat.

Versuch. Um Kaliumhypermanganat darzustellen, verfährt man am besten in folgender Weise: Man füge zu 5 Gewthln. Kaliumhydroxyd wenig Wasser und 4 Thle. fein geriebenes Manganhyperoxyd und, nachdem das Gemenge bis zum Sieden erhitzt worden ist, mische man $3^1/_2$ Thle. gepulvertes chlorsaures Kali hinzu, verdampfe hierauf das Wasser und erhitze das Gemenge $1^1/_2$ Stunden lang in einem Platintiegel bis zur dunkelen Rothglühhitze. Nach dem Erkalten löse man die Masse in Wasser, giesse die klare Lösung von dem Bodensatze ab und verdampfe die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Krystallisation; die Krystalle sind dunkel-purpurfarbene Nadeln, welche mit der Zeit an der Oberfläche stahlgrau werden. Da Kaliumhypermanganat zu seiner Lösung 16 Thle. Wasser von 15°, das der Lösung beigemischte Kaliumchlorid aber bei derselben Temperatur noch nicht ganz 3 Thle. bedarf, so lassen sich die beiden Salze leicht von einander trennen. Die Wechselwirkung von Kaliumhydroxyd, Mangansuperoxyd und Kaliumchlorat wird durch die Gleichung

$$2\,MnO_2 + 2\,KHO + KClO_3 = 2\,KMnO_4 + KCl + H_2O$$

ausgedrückt.

Versuch. Anstatt den fehlenden Sauerstoff zur Darstellung von Kaliumhypermanganat durch Kaliumchlorat zu beschaffen, kann man auch Kaliumnitrat anwenden. Wenn man 1 Thl. Mangansuperoxyd mit $^1/_2$ Thl. Kaliumhydroxyd und 1 Thl. Kaliumnitrat schmilzt, die Masse bis zur vollständigen Zersetzung alles Salpeters glüht, hierauf mit siedendem Wasser auszieht, und den Auszug eindampft, so scheidet sich gewässertes Manganhyperoxyd aus; trennt man nun die Flüssigkeit von dem Niederschlag, und dampft bei gelinder Temperatur die Flüssigkeit ein, so erhält man Krystalle von Kaliumhypermanganat.

Versuch. Wenn man Chromoxyd oder Chromhydroxyd mit Kali und Salpeter oder statt des letzteren mit Kaliumchlorat vor dem Löthrohre glüht, so erhält man eine gelbe Perle, welche Einfach-Kaliumchromat enthält. Dasselbe erreicht man durch Glühen eines Gemenges dieser Substanzen im Tiegel. Die Gleichung für die Wechselwirkung dieser Körper ist bei Anwendung von Kaliumchlorat:

$$4\,HKO + H_6Cr_2O_6 + KClO_3 = 2\,K_2CrO_4 + KCl + 5\,H_2O.$$

Die beiden Salze Kaliumchlorid und Kaliumchromat müssen durch Krystallisation von einander getrennt werden. Behandelt man das erhaltene normale Kaliumchromat mit Salpetersäure, so bildet sich Kaliumbichromat und Kaliumnitrat:

$$K_4Cr_2O_8 + H_2N_2O_6 = K_2Cr_2O_4 + K_2N_2O_6 + H_2O$$

oder

$$2\,K_2CrO_4 + 2\,HNO_3 = K_2Cr_2O_7 + 2\,KNO_3 + H_2O.$$

L. Bildung von Sauerstoffsalzen neben Haloïdsalzen, Sulfiden oder Wasserstoffverbindungen durch Einwirkung von Basen auf Salzbilder, Schwefel oder Phosphor.

36. Bildung von Sauerstoffsalzen neben Haloïdsalzen durch Einwirkung der Salzbilder auf Basen.

Versuch. Man leite vermittelst einer Schenkelröhre gut gereinigtes Chlorgas in eine verdünnte Lösung von Kaliumhydroxyd unter beständigem Abkühlen der Flüssigkeit: es bildet sich ein Gemisch einer Lösung von Kaliumchlorid und Kaliumhypochlorit (unterchlorigsaurem Kali), welche wegen ihrer bleichenden Eigenschaft als Bleichwasser unter dem Namen *Eau de Javel*, Javel'sche Lauge oder Fleckenwasser, Anwendung findet. Die Zersetzungsgleichung ist:

$$2\,KHO + 2\,Cl = KCl + KClO + H_2O.$$

Im Besonderen finden aber folgende Wechselwirkungen statt: 1) wirkt 1 At. Chlor auf 1 Mol. Kaliumhydroxyd ein, indem das Chlor das Bestreben hat sich mit Kalium zu dem Haloïdsalze Kaliumchlorid zu verbinden:

$$HKO + Cl = KCl + HO;$$

2) wirkt 1 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 At. Chlor ein mit dem Bestreben ein Sauersalz zu bilden:

$$HKO + Cl = KClO + H;$$

3) die durch die beiden genannten Processe freiwerdenden HO ($^1/_2$ Mol. Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2) und H verbinden sich im Momente der Ausscheidung zu Wasser, H_2O. Zur leichteren Uebersicht ist es zweckmässig, der Gesammtgleichung die Form zu geben:

$$HKO + Cl + HKO + Cl = KCl + H_2O + KClO.$$

Versuch. Man leite in einen Kolben oder in eine Kochflasche, welche mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydroxyd in 3 Thln. Wasser gefällt ist, Chlorgas bis zur vollständigen Sättigung, und erwärme die Flüssigkeit bis nahe zum Siedepunkte; lässt man hierauf die Flüssigkeit erkalten, womöglich bis zur Frostkälte, so scheiden sich Krystalle des schwerlöslichen Kaliumchlorats (chlorsauren Kalis) aus, während Kaliumchlorid gelöst bleibt. Die Gesammtgleichung für diesen Process ist

$$6\,HKO + 6\,Cl = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Aus dieser Gleichung, verglichen mit der Gleichung für die Bildung von Kaliumhypochlorat, ist ersichtlich, dass das Mengenverhältniss von Chlor und Kaliumhydroxyd dasselbe ist; dass der Erfolg der Wechselwirkung ein verschiedener ist, d. h. dass der Austausch der einzelnen Bestandtheile in verschiedenen quantitativen Verhältnissen erfolgt, ist in der Verschiedenheit der Temperaturen, bei welcher die Wechselwirkung erfolgt, begründet. Zum Gelingen der beiden Versuche ist es zweckmässig, im ersten Falle die Flüssigkeit nicht vollständig mit Chlor zu sättigen, im letzteren Falle dagegen womöglich zu übersättigen. Die besonderen Processe, welche bei dieser Wechselwirkung stattfinden, sind: 1) 5 At. Chlor zeigen das Bestreben, sich mit den 5 At. Kalium zu 5 Mol. des Haloïdsalzes Kaliumchlorid zu verbinden:

$$H_5K_5O_5 + Cl_5 = K_5Cl_5 + H_5O_5;$$

2) 1 At. Chlor zeigt das Bestreben mit 1 Mol. Kaliumhydroxyd ein Sauerstoffsalz zu bilden und Wasserstoff auszuscheiden; gleichzeitig wirken aber die 5 Mol. HO der ersten Wechselwirkung und die Neigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, Wasser zu bilden, ein, so dass

$$HKO + Cl + H_5O_5 = H_6O_3 + KClO_3.$$

Hiernach kann man der Gesammtgleichung auch zweckmässig die Form:

$$H_5K_5O_5 + Cl_5 + HKO + Cl = K_5Cl_5 + H_6O_3 + KClO_3$$

geben. Dass das Kaliumchlorat sich beim Erhitzen in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerlegt, und höchst zweckmässig zur Darstellung von Sauerstoff angewandt wird, ist früher mehrfach erwähnt worden.

Versuch. Zur Darstellung des Gemenges von Kaliumchlorid und Kaliumhypochlorit oder des Fleckwassers wendet man meist Kaliumcarbonat an; der Process verläuft dann in der Weise, dass zuerst unter Betheiligung von Wasser sich saures Kaliumcarbonat bildet, und dass

sodann beim weiteren Einleiten von Chlor Kohlensäureanhydrit entweicht, nach den Gleichungen:

$$1)\ K_2CO_3 + H_2O + Cl = KHCO_3 + KCl + HO;$$

$$2)\ KHCO_3 + HO + Cl = KClO + H_2O + CO_2;$$

die das Endresultat ausdrückende Gleichung ist hiernach:

$$K_2CO_3 + 2Cl = KCl + KClO + CO_2.$$

Versuch. Leitet man Chlor in gelöschten Kalk (Calciumhydroxyd), so geht eine ähnliche Zersetzung vor sich, wie in den vorigen Versuchen, indem sich Calciumhypochlorit und Calciumchlorid bildet:

$$CaH_2O_2 + Cl_2 + CaH_2O_2 + Cl_2 = CaCl_2O_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Ausser diesen wesentlichen Stoffen enthält die unter dem Namen Chlorkalk als Bleich- und Desinfectionsmittel bekannte Masse noch eine ziemlich grosse Menge von unzersetztem Calciumhydroxyd. Seine technische Anwendung verdankt der Chlorkalk dem Gehalt an Calciumhypochlorit, da dieses bei Einwirkung von Säuren, sogar schon der schwachen Kohlensäure der Luft, unterchlorige Säure ausscheidet, welche mit Calciumchlorid und Kohlensäureanhydrit in Wasser, Calciumcarbonat und Chlor zerfällt, nach der Gleichung:

$$CaCl_2 + H_2Cl_2O_2 + CO_2 = CaCO_2 + H_2O = 4Cl.$$

Versuch. Um Kaliumjodid, KJ, darzustellen, löst man Jod in Kaliumhydroxyd auf, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu bräunen; es bildet sich hierbei Kaliumjodid, Kaliumjodat und Wasser, nach der Gleichung:

$$5HKO + 5J + HKO + J = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O.$$

Vermischt man die Flüssigkeit nur mit gepulverter Kohle, dampft zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand bis zur Glühhitze, so ist die ganze Masse in Kaliumjodid umgewandelt, da das Kaliumjodat in der Glühhitze seinen Sauerstoff an die Kohle abgegeben hat, nach der Gleichung:

$$2KJO_3 + 3C = 2KJ + 3CO_2.$$

Wird hierauf die Masse in Wasser aufgelöst, filtrirt und durch Eindampfen concentrirt, so erhält man beim Abkühlen Würfel von Kaliumjodid.

37. Bildung von Sauerstoffsalzen neben Sulfiden durch Einwirkung von Schwefel auf Basen.

Versuch. Erhitzt man eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit wenig Schwefel, so löst sich der Schwefel auf, und man erhält eine Mischung von Einfach-Schwefelkalium und Kaliumhyposulfit (unterschwefligsaures

Kali). Die Wechselwirkung geht, wenn man nur das Endresultat berücksichtigt, nach folgender Gleichung vor sich:

$$6\,HKO + 4\,S = 2\,K_2S + K_2S_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Dieselbe Wechselwirkung findet zwischen festem Kaliumhydroxyd und wenig Schwefel statt, wenn man sie gelinde, d. h. nicht höher als circa 250° erhitzt. Man hat diese Wechselwirkung ebenfalls darauf zurückzuführen, dass sowohl der Schwefel als auch das Kalium im Kaliumhydroxyd zwei Rollen spielen: 1) der Schwefel sucht mit Kalium ein Sulfid zu bilden, es wird also eine Einwirkung nach der Gleichung

$$H_4K_4O_4 + 2\,S = K_4S_2 + H_4O_4$$

stattfinden; 2) das ausgeschiedene H_4O_4 wird als Superoxyd durch Abgabe von Sauerstoff zwei andere Atome Schwefel in dem Bestreben unterstützen, mit zwei anderen Molekülen Kaliumhydroxyd ein Sauerstoffsalz zu bilden:

$$K_2H_2O_2 + 2\,S + H_4O_4 = K_2S_2O_3 + H_6O_3.$$

Versuch. Kocht man eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit überschüssigem Schwefel, so erhält man Fünffach-Kaliumsulfid und Kaliumhyposulfit, nach der Gleichung:

$$K_4H_4O_4 + 10\,S + K_2H_2O_2 + 2\,S = K_4S_{10} + K_2S_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Versuch. Erhitzt man Kaliumcarbonat mit gleichviel Schwefel nicht über 250°, so entweicht sämmtliches Kohlensäureanhydrit und man erhält ein Gemisch von Fünffach-Kaliumsulfid und Kaliumhyposulfit:

$$K_4C_2O_6 + 10\,S + K_2CO_3 + 2\,S = K_4S_{10} + 2\,CO_2 + K_2S_2O_3 + CO_2.$$

Versuch. Aehnlich wie bei der Einwirkung von Chlor auf Kali bei niederer Temperatur Kaliumhypochlorit, dagegen bei höherer Temperatur Kaliumchlorat entsteht, so bringt auch bei der Einwirkung von Schwefel auf Basen oder Carbonate höhere Temperatur ein höher oxydirtes Sauerstoffsalz hervor. Erhitzt man allmählich bis zum gelinden Glühen gleiche Theile Schwefel mit Kaliumcarbonat, so erhält man ein Gemenge von Fünffach-Schwefelkalium und Kaliumsulfat:

$$K_6C_3O_9 + 15\,S + K_2CO_3 + S = 3\,K_2S_5 + K_2SO_4 + 4\,CO_2.$$

Versuch. Kocht man Calciumhydroxyd, Schwefel und Wasser, so erhält man, entsprechend den früheren Versuchen, ein Gemenge von Fünffach-Schwefelcalcium, CaS_5, und Calciumhyposulfit (unterschwefligsaure Kalkerde), CaS_2O_3.

Versuch. Glüht man gebrannten Kalk (Calciumoxyd) oder Calciumcarbonat mit $^1/_2$ Theil Schwefel im verschlossenen Tiegel, so erhält man ein Gemenge von Einfach- Schwefelcalcium und Calciumsulfat:

$$3\,CaO + 3\,S + CaO + S = 3\,CaS + CaSO_4.$$

38. Bildung von Sauerstoffsalzen neben Phosphorwasserstoff oder Phosphormetallen durch Einwirkung von Phosphor auf Basen.

Versuch. In das geschlossene Ende einer Glasröhre bringe man gut getrockneten Phosphor, und hierauf in einige Entfernung gebrannten Kalk in kleinen Stücken, letzteren erhitze man bis zum schwachen Glühen, und leite sodann die Dämpfe des Phosphors, welchen man mit einer Lampe erhitzt, über den glühenden Kalk. Der Phosphordampf wird vom Kalk unter lebhaftem Erglühen aufgenommen und verwandelt sich in eine rothbraune bis schwarze Masse, welche ein Gemenge von Phosphorcalcium und Calciumphosphat ist. Es finden bei diesem Vorgange wiederum, wie in den früheren Versuchen, gleichzeitig doppelte Einwirkungen desselben Körpers statt, indem ein Theil des Phosphors und des Calciumoxyds das Bestreben zeigen, ein Sauerstoffsalz zu bilden, während ein anderer Theil Phosphor sich mit dem Calcium zu einem dem Calciumsulfid ähnlichen Körper zu verbinden sucht. Unter der Voraussetzung, dass das Calciumoxyd sich vollständig mit Phosphor sättigt, ist die Gesammtgleichung:

$$8\,CaO + 7\,P = Ca_3P_2O_8 + 5\,CaP.$$

Im Besonderen würden folgende Reactionen stattfinden: ein Theil Phosphor veranlasst einen Theil des im Calciumoxyd enthaltenen Calciums, sich mit ihm zu Phosphorcalcium zu verbinden, während gleichzeitig ein anderer Theil Phosphor auf einen anderen Theil Calciumoxyd einwirkt, zu einem Sauerstoffsalz, und zwar, da die höheren Hitzegrade die Bildung von sauerstoffreicheren Salzen begünstigen, zu Calciumphosphat zusammenzutreten, so dass

$$5\,CaO + 5\,P = 5\,CaP + 5\,O$$

und

$$Ca_3O_3 = 5\,O + 2\,P = Ca_3O_3,\ P_2O_5 = Ca_3P_2O_8$$

ist. Wird das aus Phosphorcalcium, Calciumphosphat und überschüssigem Calciumoxyd bestehende Gemenge mit Wasser überschüttet, so tritt das Phosphorcalcium mit dem Wasser in Wechselwirkung, so dass Calciumhypophosphit und Phosphorwasserstoff entsteht.

Versuch. Einen kleinen Kolben fülle man über die Hälfte mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydroxyd, setze ein Stückchen Phosphor zu und erhitze; alsbald wird die Entwickelung von Phosphorwasserstoff eintreten, welches sich solange noch Sauerstoff in dem oberen Theile des Kolbens enthalten ist, durch denselben innerhalb desselben entzündet; treten sodann aber die Flämmchen aus dem Halse des Kolbens heraus, so setze man eine ziemlich weite Gasleitungsröhre auf, und leite deren

Mündung unter die Oberfläche von Wasser, welches sich in einer offenen Schale befindet. Nachdem der Sauerstoff der in dem Kolben und der Gasleitungsröhre befindlichen atmosphärischen Luft durch den Phosphorwasserstoff entfernt und der meiste Stickstoff durch den sich entwickelnden Phosphorwasserstoff und den Wasserdampf entfernt ist, tritt ziemlich reiner Phosphorwasserstoff durch das Wasser in die Luft, und verbrennt, ohne dass er irgendwie durch einen anderen Körper erwärmt wird, unter Erscheinung von weissen Rauchringen zu Phosphorsäureanhydrit und Wasser. Zu bemerken ist, dass das Phosphorwasserstoffgas, H_3P, nur dann selbstentzündlich ist, wenn die Temperatur des Wassers und der Luft nicht unter ungefähr 10 Grad ist, und wenn dem Gase eine kleine Menge von flüssigem Phosphorwasserstoff, H_2P, beigemengt ist, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff entzündet und die Entzündung auf jedes brennbare Gas, welchem es in sehr kleiner Menge beigefügt ist, verpflanzt. — Die Wechselwirkung zwischen Kali und Phosphor kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$4\,P + 3\,KHO + 3\,H_2O = H_3P + 3\,KH_2PO_2;$$

die Zersetzungsproducte sind Phosphorwasserstoffgas und Kaliumhypophosphit (unterphosphorigsaures Kali). Zur Erklärung des Processes kann man sich vorstellen, dass zunächst ein Theil Phosphor auf Veranlassung eines Theiles Kali ein Bestreben zeigt, um Sauerstoffsalz, und zwar, da die Temperatur nicht besonders hoch ist, das sauerstoffärmere Kaliumhypophosphit zu bilden, während ein anderer Theil des Phosphors sich mit dem Kalium eines anderen Theiles Kaliumhydroxyd zu Phosphorkalium verbindet; und dass letzteres hierauf im Entstehungsmomente sich mit Wasser in der Weise zersetzt, dass Kaliumhypophosphit und Phosphorwasserstoff entsteht.

Versuch. Anstatt des Kaliumhydroxyds kann man ebensowohl Natriumhydroxyd, oder Calciumhydroxyd, oder Baryumhydroxyd anwenden, um Phosphorwasserstoffgas zu erzeugen. Nebenproducte sind alsdann die Hypophosphate der entsprechenden Metalle.

M. Mehrfache Wechselwirkung zwischen Kohle oder Metallen und zusammengesetzten Körpern bei höherer Temperatur.

39. Einwirkung der Kohle auf Carbonate in der Glühhitze.

Versuch. Man erhitze in einem Porcellantiegel oder in einem Probirröhrchen von strengflüssigem Glas Bleicarbonat fein gemengt mit Kohle.

Als Endresultat erhält man eine graue Masse, welche wesentlich aus Blei besteht, während Kohlensäureanhydrit entwichen ist. Die Gleichung für die gesammte Wechselwirkung würde hiernach sein:

$$2\,PbCO_3 + C = 2\,Pb + 3\,CO_2.$$

Im Besonderen finden aber zwei Processe nach einander statt: 1) Nach S. 108 zerlegen sich die Carbonate der Metalle mit Ausnahme der Carbonate der Alkalien bei höherer Temperatur in Metalloxyd und Kohlensäureanhydrit; hiernach würde also schon ohne Einwirkung von Kohle eine Spaltung von Bleicarbonat in Bleioxyd und Kohlensäureanhydrit stattfinden, so dass

$$PbCO_3 = PbO + CO_2$$

oder

$$2\,PbCO_3 = 2\,PbO + 2\,CO_2$$

wird; 2) nachdem die Kohlensäure fortgegangen ist, wirkt Kohle in der Glühhitze auf Bleioxyd ein, so dass sich nach S. 147 Blei und Kohlensäureanhydrit bilden:

$$Pb_2O_2 + C = CO_2 + 2\,Pb.$$

Versuch. Wenn Malachit (basisches Kupfercarbonat, oder Verbindung von normalem Kupfercarbonat mit Kupferhydroxyd),

$$CuH_2CO_4 \text{ oder } CuCO_3,\ CuH_2O,$$

mit Kohle in einer Probirröhre mit einer Lampe erhitzt wird, so entweicht Wasserdampf, welcher sich an dem kalten Theile der Röhre zu Wasser verdichtet, und Kohlensäureanhydrit, während in der Röhre metallisches Kupfer zurückbleibt; diese Wechselwirkung wird nach ihrem Endresultate durch die Gleichung

$$(CuCO_3,\ CuH_2O_2) + C = H_2O + CO_2 + 2\,Cu$$

ausgedrückt; im Besonderen finden aber folgende Processe statt: 1) trennt sich die Verbindung in Carbonat und Hydroxyd, so dass

$$CuCO_3,\ CuH_2O_2 = CuCO_3 + CuH_2O_2$$

ist; 2) zerlegt sich das Kupfercarbonat durch Einwirkung der Wärme in Kupferoxyd und Kohlensäureanhydrit:

$$CuCO_3 = CuO + CO_2;$$

3) zerlegt sich Kupferhydroxyd (nach S. 105) in Kupferoxyd und Wasser:

$$CuH_2O_2 = CuO + H_2O;$$

4) zersetzen sich die beiden Moleküle Kupferoxyd mit Kohle (nach S. 147) in Kupfer und Kohlensäureanhydrit:

$$Cu_2O_2 + C = CO_2 + 2\,Cu.$$

Versuch. Setzt man ein inniges Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle (am besten zu erhalten durch Erhitzen von Weinstein) in einer schmiedeeisernen Flasche, welche mit einem eisernen Gasleitungsrohr in

Verbindung steht, so dass die äussere Oeffnung der Röhre sich unter Steinöl befindet, der heftigsten Weissglühhitze aus, so verdampft Kalium und sammelt sich in dem Steinöl an, gleichzeitig entweicht Kohlenoxydgas. Das Endresultat des Processes wird durch die Gleichung

$$K_2CO_3 + 2C = 3CO + 2K$$

ausgedrückt. Diese Wechselwirkung lässt sich erklären durch die Annahme, dass das Kaliumcarbonat, wie alle Carbonate, in der Glühhitze ein Bestreben zeigt, sich in Kohlensäureanhydrit und Kaliumoxyd zu spalten, und dass diese Spaltung noch durch das Streben der Kohle, sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure zu verbinden, befördert wird; man kann also zunächst eine Spaltung nach der Gleichung

$$K_2CO_3 = K_2O + CO_2$$

und hierauf eine Wechselwirkung von Kaliumoxyd mit Kohle und von Kohlensäureanhydrit mit Kohle annehmen. Da die Zersetzung des Kaliumoxyds erst in der Weissglühhitze stattfindet, und da bei diesem hohen Wärmegrade Kohlensäureanhydrit sich mit Kohle im Kohlenoxydgas zersetzt, so erscheint am Ende des Processes nicht Kohlensäureanhydrit, sondern Kohlenoxydgas. Die beiden letzten Wechselwirkungen sind also

$$K_2O + C = CO + 2K$$

und

$$CO_2 + C = CO + CO.$$

Die Darstellung des Natriums geschieht in derselben Weise wie die des Kaliums.

Im Allgemeinen ist über die Wechselwirkung von Carbonaten mit Kohle als Gesetz auszusprechen, „dass alle Carbonate mit Ausnahme der Carbonate der alkalischen Erden und des Magnesiumoxydes bis auf das Metall zersetzt werden; ob als zweites Zersetzungsproduct Kohlensäure oder Kohlenoxydgas entsteht, ist von der Temperatur, bei welcher das Metalloxyd reducirt wird, abhängig, indem nur die höheren Grade der Glühhitze fähig sind, Kohlensäureanhydrit mit Kohle in Kohlenoxydgas zu zersetzen".

40. Einwirkung der Kohle auf Nitrate in der Glühhitze.

Versuch. Wird Kaliumnitrat auf einem Stück Kohle mit dem Löthrohre erhitzt, so dass die daneben befindliche Kohle ebenfalls glüht, so bleibt unter heftigem Aufschäumen und Herumschleudern der Masse ein Rückstand von Kaliumcarbonat, während Stickstoff und Kohlensäureanhydrit entweichen. — Schliesst man das Gemenge in einen engen Raum, z. B. in einen Flintenlauf, ein, und versetzt man einen kleinen Theil in Glühhitze, so theilt sich die Zersetzung plötzlich der ganzen Masse mit, und da hierdurch plötzlich eine grosse Menge Gas entsteht, welche durch

die bei der Zersetzung eintretende hohe Temperatur ihr Volumen noch bedeutend vermehrt, so wird hierdurch eine bedeutende bewegende Kraft ausgeübt; in Folge dessen wird die Wandung des engen Raumes zersprengt oder ein Theil des Verschlusses, z. B. eine vorgelegte Kugel, mit grosser Gewalt herausgeschleudert. Die Zersetzung des Gemenges von Kaliumnitrat und Kohle findet zunächst in der Weise statt, dass Kaliumnitrat durch die Hitze Neigung bekommt, sich in Kaliumoxyd und Salpetersäureanhydrit zu spalten:

$$K_2N_2O_6 = K_2O + N_2O_5;$$

indem nun die Kohle auf das Salpetersäureanhydrit einwirkt, bildet sich Kohlensäureanhydrit und Stickstoff:

$$N_4O_{10} + 5C = C_5O_{10} + N_4 = 5CO_2 + 4N;$$

endlich vereinigt sich ein Theil des gebildeten Kohlensäureanhydrits mit dem Kaliumoxyd zu Kaliumcarbonat. Die allgemeine Gleichung der Wechselwirkung von Kohle auf Kaliumnitrat wird hiernach die Form haben:

$$2K_2N_2O_6 + 3C = 2K_2CO_3 + 2N + CO_2.$$

Wird dem Gemenge noch Schwefel hinzugefügt, so wirkt derselbe auf das Kaliumcarbonat nach S. 243 in der Weise ein, dass Kaliumhyposulfit, Schwefelkalium und eine neue Menge Kohlensäureanhydrit entsteht.

In ähnlicher Weise zersetzen sich andere Nitrate mit Kohle. Wenn das Glühen der nach dem Verpuffen zurückbleibenden Masse weiter fortgesetzt wird, so tritt Zersetzung der Kohle mit Metalloxyden oder mit Carbonaten ein.

41. Einwirkung der Kohle auf Phosphate in der Glühhitze.

Wird metaphosphorsaure Kalkerde oder Calciummetaphosphat, CaP_2O_6 (erhalten durch Behandeln von gebrannten Knochen, $Ca_3P_2O_8$, mit Schwefelsäure, Eindampfen der Flüssigkeit und weiteres Erhitzen bis zur Rothgluth), mit Kohle fein gemengt in einer irdenen Retorte bis zur Weissglühhitze erhitzt, so erhält man gewöhnliches Calciumphosphat, Phosphor und Kohlenoxydgas. Die Wechselwirkung zwischen Kohle und Calciumphosphat lässt sich in ihrem Endresultat durch die Gleichung

$$3CaP_2O_6 + 10C = Ca_3P_2O_8 + 4P + 10CO$$

ausdrücken; im Besonderen finden aber folgende Processe statt: 1) das $3CaP_2O_6$ zeigt ein Bestreben, sich in gewöhnliches Calciumphosphat und Phosphorsäureanhydrit umzusetzen, so dass

$$Ca_3P_2O_8 + P_4O_{10}$$

entsteht; 2) der Phosphor der beiden Moleküle Phosphorsäureanhydrit tritt hierauf mit Kohle in Austausch, so dass

$$P_4O_{10} + 10C = 10CO + 4P$$

wird. Diese Zersetzung findet Anwendung bei der technischen Darstellung des Phosphors.

Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass die Phosphate gegen Kohle sich sehr verschieden verhalten; die Phosphate der Alkalien sind gar nicht oder nur zum Theil zersetzbar; Magnesiumphosphat zersetzt sich in Magnesiumoxyd und Phosphor; Bleiphosphat in Blei und Phosphor.

42. Einwirkung der Kohle auf Chlorate in der Glühhitze.

Versuch. Wenn Kaliumchlorat (chlorsaures Kali) mit Kohle erhitzt wird, so explodirt es heftig, da die Zersetzung sich schnell durch die ganze Masse verbreitet und dabei eine bedeutende Menge Gas, nämlich Kohlensäureanhydrit, erzeugt wird. Der Zersetzungsprocess geht im Allgemeinen nach der Gleichung

$$2\,KClO_3 + 3\,C = 2\,KCl + 3\,CO_2$$

vor sich; im Besonderen aber finden die Processe statt, dass das Chlorsäureanhydrit das Bestreben zeigt, sich von dem Kaliumoxyd zu trennen, dass die Kohle sowohl das Chlorsäureanhydrit als auch das Kaliumoxyd reducirt und hierdurch einerseits Chlor, andererseits Kalium frei macht, und dass schliesslich Kalium und Chlor, welche eine grosse Verwandtschaft zu einander haben, sich mit einander verbinden. — Da ein Gemenge von Kaliumchlorat und Kohle schon durch blosses Reiben oder Schlagen entzündet wird, so darf man nie beide Substanzen im Mörser zusammenreiben; ebenso gehen organische Substanzen oder Schwefel und Schwefelmetall mit Kaliumchlorat leicht Zersetzungen unter Explosionen ein. Andere Chlorate verhalten sich dem Kaliumchlorat ähnlich.

43. Einwirkung der Kohle auf Sulfate in der Glühhitze.

Versuch. Wenn man wasserfreies Kupfersulfat mit Kohle einer gelinden Glühhitze aussetzt, so bleibt metallisches Kupfer zurück, während die Anhydrite von Kohlensäure und schwefliger Säure entweichen. Diese Wechselwirkung wird, wenn man nur die Endresultate berücksichtigt, durch die Gleichung

$$CuSO_4 + C = Cu + SO_2 + CO_2$$

dargestellt. Der eigentliche Vorgang ist dagegen der, dass zuerst durch die Glühhitze (nach S. 113) das Kupfersulfat in Kupferoxyd und Schwefelsäureanhydrit zersetzt wird, also

$$CuSO_4 = CuO + SO_3;$$

hierauf zersetzt sich das Kupferoxyd durch Kohle (nach S. 147) in Kupfer und Kohlensäureanhydrit, also:

$$2\,CuO + C = CO_2 + 2\,Cu,$$

und gleichzeitig wird das frei gewordene Schwefelsäureanhydrit durch die Kohle zu Schwefligsäureanhydrit reducirt:

$$2\,SO_3 + C = 2\,SO_2 + CO_2;$$

dass die Reduction nicht tiefer geht, ist in dem niedrigen Grade der Glühhitze begründet.

Versuch. Wird Ferrosulfat mit Kohle gelinde geglüht, so zerlegt es sich schon bei einer Temperatur, bei welcher Kohle noch nicht reducirend wirkt, in ein basisches Ferrisulfat und Schwefelsäureanhydrit; dieser erste Process ist:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2SO_6 + SO_2;$$

hierauf wird das basische Ferrisulfat in Schwefelsäureanhydrit und Eisenoxyd zerlegt (S. 114):

$$Fe_2SO_6 = Fe_2O_3 + SO_3,$$

und endlich wirkt die Kohle auf das Schwefelsäureanhydrit (nach S. 152) ein, so dass Schwefligsäureanhydrit und Kohlensäureanhydrit entsteht, vorausgesetzt, dass die Temperatur die Rothgluth nicht übersteigt; unter denselben Umständen wird das Eisenoxyd noch nicht von der Kohle reducirt. — Wird das Ferrosulfat sogleich vom Anfange an der Weissgluth ausgesetzt, so wird im Ausscheidungsmomente das Eisenoxydul zu Eisen und das Schwefelsäureanhydrit zu Schwefel reducirt, worauf beide sich zu Schwefeleisen (S. 60) verbinden.

Versuch. Wird Bleisulfat mit viel Kohle in einem bedeckten Tiegel der dunkelen Rothglühhitze ausgesetzt, so wird das gesammte Bleisulfat, da es sich beim Erhitzen nicht in Bleioxyd und Schwefelsäureanhydrit zersetzt, als Ganzes zu Bleisulfid reducirt.

Versuch. Wird Baryumsulfat innig mit Kohle gemengt und in einem irdenen Tiegel der starken Weissglühhitze ausgesetzt, so wird das Baryumsulfat, da es durch Hitze nicht in Metalloxyd und Schwefligsäureanhydrit zerlegt wird, als Ganzes zu Baryumsulfid reducirt:

$$PbSO_4 + 4\,C = PbS + 4\,CO.$$

Ebenso verhält sich Strontiumsulfat. Da Baryumsulfat und Strontiumsulfat sich auf nassem Wege nicht zersetzen lassen, die Sulfide dagegen leicht, so ist die Zersetzung mit Kohle in der Glühhitze ein zweckmässiges Mittel zur Darstellung anderer Verbindungen dieser Metalle.

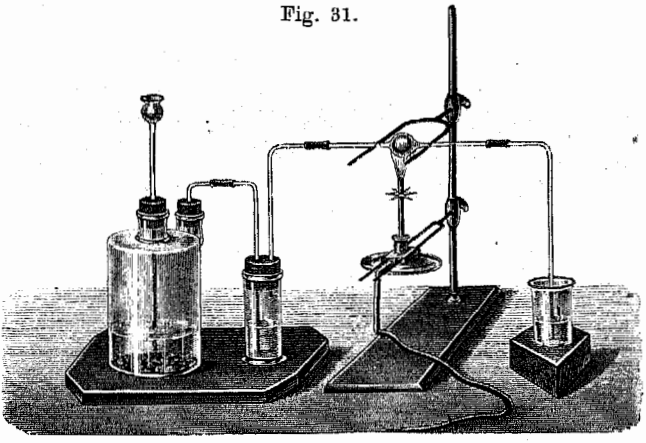
Versuch. Wird Kaliumsulfat mit Kohle der Weissglühhitze ausgesetzt, so wird es in Schwefelkalium und Kohlenoxydgas, oder bei weniger Kohle in Einfach-Schwefelkalium und Kohlensäure zersetzt:

$$K_2SO_4 + 4\,C = K_2S + 4\,CO.$$

44. Einwirkung von Metallen auf Kohlensäureanhydrit in der Glühhitze.

Versuch. Nach dem auf S. 175 angegebenen Verfahren entwickele man in einer Wulf'schen Flasche Kohlensäureanhydrit und leite das Gas durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche; von der Waschflasche leite man das Gas durch eine Kugelröhre, welche auf der anderen Seite, zur Abschliessung der Luft, mit einer gebogen in Wasser tauchenden Röhre in Verbindung steht; in die Kugel der Kugelröhre lege man ein wohl abgetrocknetes und reines erbsengrosses Stück Kalium. Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, leite man, ohne die Kugelröhre zu

Fig. 31.



erhitzen, eine Zeit lang zur Verdrängung der atmosphärischen Luft Kohlensäure hindurch; hierauf erhitze man die Kugel mit Hülfe einer stark heizenden Lampe bis zum Schmelzen des Kaliums; alsbald findet die Wechselwirkung zwischen Kohlensäureanhydrit und Kalium in der Weise statt, dass letzteres einem Theile des ersteren Sauerstoff entnimmt und sich gleichzeitig mit einem anderen Theile Kohlensäureanhydrit zu Kaliumcarbonat verbindet. Während der ausgeschiedene Kohlenstoff an der Stelle, wo früher Kalium lag, einen schwarzen Fleck bildet, verflüchtigt sich das Kaliumcarbonat und bildet einen weissen Beschlag in der Kugel. Die einzelnen Processe, welche bei dieser Wechselwirkung stattfinden, sind hiernach:

$$1)\ CO_2 + 4K = K_4O_2 + C, \text{ und}$$

$$2)\ K_4O_2 + C_2O_4 = K_4C_2O_6 \text{ oder } 2K_2O + 2CO_2 = 2K_2CO_3$$

die Gesammtgleichung ist hiernach:

$$3CO_2 + 4K = 2K_2CO_3 + C.$$

Zusammenstellung

der in der

Uebersicht der chemischen Processe behandelten Bildungs- und Darstellungsweisen

der

anorganischen Körper.

Hierbei drückt die beigefügte I. Verbindungsprocesse, die beigefügte II. Zersetzungsprocesse, die beigefügte III. Wechselwirkungen und die beigefügte Ziffer die Nummer der Gruppe gleichartiger Vorgänge aus.

I. Einfache Stoffe.

A. Metalle.

Kalium.

1. Durch Zersetzung von Kaliumhydroxyd durch den galvanischen Strom. III. 1.
2. Durch Glühen von Kaliumcarbonat mit Kohle. III. 39.

Natrium.

Entsprechend dem Kalium.

Ammoniumamalgam.

Durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Ammoniumchlorid und Quecksilber. III. 1.

Silber.

1. Durch Erhitzen von Silberoxyd. II. 1.
2. Durch Erhitzen von Silbernitrat. II. 12.
3. Durch Zersetzung eines Silbersalzes durch den galvanischen Strom. III. 1.
4. Durch Einwirkung unedlerer Metalle auf Lösungen von Silbersalzen. III. 3.

5. Durch Glühen von Quecksilbersulfid mit Eisen. III. 4.
6. Durch Wechselwirkung von Silberchlorid mit Eisen. III. 4.

Magnesium.

1. Durch Zersetzung des geschmolzenen Magnesiumchlorids durch den galvanischen Strom. III. 1.
2. Durch Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Natrium oder Kaliummagnesiumchlorid mit Natrium. III. 4.

Zink.

1. Durch Zersetzung eines Zinksalzes durch den galvanischen Strom. III. 1.
2. Durch Glühen von Zinkoxyd mit Kohle. III. 9.

Zinn.

1. Durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Zinnsalze. III. 1.
2. Durch Einwirkung unedlerer Metalle auf Lösungen von Zinnsalzen. III. 3.
3. Durch Glühen von Zinnoxyd mit Kohle. III. 9.

Eisen.

1. Durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Eisensalze. III. 1.
2. Durch Glühen von Eisenoxyd oder Eisenoxyduloxyd mit Wasserstoffgas. III. 8.
3. Durch Glühen von Eisenoxyd oder Eisenoxyduloxyd mit Kohle oder Kohlenoxydgas. III. 9.

Blei.

1. Durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Bleisalze. III. 1.
2. Durch Ausscheidung aus Bleisalzen vermittelst eines unedleren Metalls. III. 3.
3. Durch Glühen von Bleisulfid mit Eisen. III. 4.
4. Durch Glühen von Bleioxyd mit Wasserstoffgas. III. 8.
5. Durch Glühen von Bleioxyd mit Kohle. III. 9.
6. Durch Glühen von Bleicarbonat mit Kohle. III. 39.
7. Durch Glühen von Bleinitrat mit Kohle. III. 40.

Kupfer.

1. Durch Zersetzung von Kupfersalzen durch den galvanischen Strom. III. 1.
2. Durch Ausscheidung aus Kupfersalzen durch unedlere Metalle. III. 3.
3. Durch Glühen von Kupferoxyd mit Wasserstoff. III. 8.
4. Durch Glühen von Kupferoxyd mit Kohle. III. 9.

5. Durch Glühen von Kupfercarbonat mit Kohle. III. 39.
6. Durch Glühen von Kupfernitrat mit Kohle. III. 40.

Quecksilber.

1. Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd. II. 1.
2. Durch Erhitzen von Quecksilbernitrat. II. 12.
3. Durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Quecksilbersalze. II. 1.
4. Durch Wechselwirkung von Quecksilbersalzen mit unedleren Metallen. III. 3.
5. Durch Erhitzen von Quecksilbersulfid mit Eisen. III. 4.

Gold.

1. Durch Erhitzen von Goldchlorid. II. 5.
2. Durch Zersetzung eines Goldsalzes durch den galvanischen Strom. III. 1.
3. Durch Einwirkung unedlerer Metalle auf Goldsalze. III. 3.

Platin.

1. Durch Erhitzen von Platinchlorid. II. 5.
2. Durch Zersetzung eines Platinsalzes durch den galvanischen Strom. II. 1.
3. Durch Wechselwirkung von Platinsalzenmit unedleren Metallen III. 3.

B. Die Nichtmetalle.

Wasserstoff.

1. Durch Zersetzung des Wassers oder des Chlorwasserstoffs durch den galvanischen Strom. III. 1.
2. Durch Einwirkung von Natrium auf Wasser. III. 5.
3. Durch Glühen von Eisen mit Wasserdampf. III. 5.
4. Durch Einwirkung von Säuren auf Zink oder Eisen. III. 7.
5. Durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Zink III. 6.

Chlor.

1. Durch Erhitzen von Goldchlorid und Platinchlorid. II. 5.
2. Durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Chlorwasserstoff. III. 1.
3. Durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Chloride. III. 1.
4. Durch Wechselwirkung von Haloïdsäuren auf Metallsuperoxyde. III. 23.

Sauerstoff.

1. Durch Erhitzen der Oxyde der edlen Metalle. II. 1.
2. Durch Erhitzen der Superoxyde. II. 2.

3. Durch Erhitzen von Salpetersäureanhydrit, Schwefelsäureanhydrit, Chromsäureanhydrit. II. 3.
4. Durch Erhitzen von Schwefelsäure. II. 7.
5. Durch Erhitzen von Nitraten. II. 12.
6. Durch Erhitzen der Chlorate. II. 13.
7. Durch Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom. III. 1.
8. Durch Wechselwirkung von Chlor auf Wasser unter Einwirkung von Licht. III. 11.

Schwefel.

1. Durch Erhitzen von Zweifach-Schwefeleisen. II. 4.
2. Durch Wechselwirkung von Ferrisalzen mit Schwefelwasserstoff. III. 20.

Phosphor.

1. Durch Glühen von Phosphorsäureanhydrit mit Kohle. III. 9.
2. Durch Glühen von Calciummetaphosphat mit Kohle. III. 41.

Arsen.

Durch Glühen von Arsenigsäureanhydrit mit Kohle. III. 13.

II. Verbindungen vom Typus Chlorwasserstoff.

A. Säuren.

Chlorwasserstoff.

1. Durch Verbindung von Chlor mit Wasserstoff unter Einwirkung von Wärme, Licht oder Elektricität. I. 4.
2. Durch Wechselwirkung von Chloriden und Schwefelsäure. III. 15.

Fluorwasserstoff.

Durch Wechselwirkung von Fluoriden und Schwefelsäure. III. 15.

B. Salze.

Chloride.

Kaliumchlorid.

1. Durch Verbindung von Chlor mit Kalium. I. 4.
2. Durch Erhitzung von Kaliumchlorat. II. 13.

3. Durch Wechselwirkung von Kaliumhydroxyd mit Salzsäure. III. 12.
4. Durch Wechselwirkung von Kaliumsalzen mit Salzsäure. III. 15.
5. Durch Wechselwirkung von Chloriden mit Kaliumhydroxyd. III. 16.
6. Durch Wechselwirkung von Chloriden mit Kaliumsalzen. III. 17.
7. Durch Wechselwirkung von Chlor auf Kaliumhydroxyd. III. 36.

Ammoniumchlorid.

1. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Ammoniak. I. 13.
2. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Ammoniumcarbonat. III. 15.
3. Durch Einwirkung von Wasser und Ammoniak auf Metallchloride. III. 16.
4. Durch Wechselwirkung von Ammoniumsalzen auf Metallchloride. III. 17.

Silberchlorid.

1. Wechselwirkung von Salzsäure und Silbernitrat. III. 15.
2. Durch Wechselwirkung löslicher Chloride mit löslichen Silbersalzen. III. 17.
3. Durch Wechselwirkung von Salzsäure und Silbersulfat. III. 15.

Calciumchlorid.

1. Durch Wechselwirkung von Salzsäure mit Calciumhydroxyd. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Salzsäure mit Calciumoxyd. III. 13.
3. Durch Wechselwirkung von Salzsäure mit Calciumsalzen. III. 15.

Antimonchlorid.

Durch Einwirkung von Chlor auf Antimon. I. 4.

Magnesiumchlorid.

Durch Wechselwirkung von Magnesiumhydroxyd mit Salzsäure. III. 12.

Zinkchlorid.

1. Durch Einwirkung von Chlor auf Zink. I. 4.
2. Durch Wechselwirkung von Salzsäure und Zink. III. 7.
3. Durch Wechselwirkung von Salzsäure und Zinkoxyd. III. 13.
4. Durch Wechselwirkung von Salzsäure und Zinkcarbonat. III. 15.
5. Durch Wechselwirkung von Salzsäure auf Zinksilicat. III. 15.
6. Durch Wechselwirkung von Zinksulfat auf Baryumchlorid. III. 17.
7. Durch Wechselwirkung von Salzsäure auf Zinksulfid. III. 18.

Ferrochlorid.

1. Durch Glühen von Eisen mit Chlorgas. I. 4.
2. Durch Wechselwirkung von Eisen mit Salzsäure. III. 7.
3. Durch Einwirkung von Ferrosulfat auf Baryumchlorid. III. 17.

Bleichlorid.

1. Durch Einwirkung von Chlor auf Blei. I. 4.
2. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Bleihydroxyd. III. 12.
3. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Bleioxyd. III. 13.
4. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Bleisalze. III. 15.
5. Durch Einwirkung von löslichen Chloriden auf lösliche Bleisalze III. 17.
6. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Bleisuperoxydul oder Bleisuperoxyd. III. 23.
7. Durch Einwirkung von Salpeter-Salzsäure auf Blei. III. 31.

Kupferchlorid.

1. Durch Einwirkung von Chlor auf Kupfer. I. 4.
2. Durch Einwirkung von Kupfer auf Chloride edlerer Metalle. III. 3.
3. Durch Wechselwirkung von Kupferoxyd mit Salzsäure. III. 13.
4. Durch Wechselwirkung von Kupferhydroxyd mit Salzsäure. III. 12.
5. Durch Wechselwirkung von Kupfercarbonat mit Salzsäure. III. 15.
6. Durch Wechselwirkung von Kupfer und Salpeter-Salzsäure. III. 31.
7. Durch Wechselwirkung von Kupfersulfat mit Baryumchlorid. III. 17.

Mercurochlorid.

1. Durch Wechselwirkung von Mercuronitrat mit Salzsäure. III. 15.
2. Durch Wechselwirkung von Mercuronitrat mit einem löslichen Chlorid. III. 17.

Mercurichlorid.

1. Durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilber. I. 4.
2. Durch Wechselwirkung von Quecksilberoxyd mit Salzsäure. III. 12.
3. Durch Auflösung von Quecksilber in Salpeter-Salzsäure. III. 31.

Ferrichlorid.

1. Durch Einwirkung von Chlor auf Eisen. I. 4.
2. Durch Wechselwirkung von Eisenhydroxyd mit Salzsäure. III. 12.
3. Durch Wechselwirkung von Ferrisulfat mit Baryumchlorid. III. 17.
4. Durch Behandlung von Ferrochlorid mit Chlorgas. III. 33.
5. Durch Wechselwirkung von Ferrochlorid mit Salpetersäure und Salzsäure. III. 33.

Goldchlorid.

1. Durch Behandlung von Gold mit Chlorwasser. I. 4.
2. Durch Auflösung von Gold in Salpeter-Salzsäure. III. 31.

Platinchlorid.

1. Durch Behandlung von Platin mit Chlorwasser. I. 4.
2. Durch Auflösung von Platin in Salpeter-Salzsäure. III. 31.

Kaliumplatinchlorid.

1. Durch Einwirkung von Platinchlorid auf Kaliumchlorid. I. 14.

Ammoniumplatinchlorid.

1. Durch Einwirkung von Platinchlorid auf Ammoniumchlorid. I. 14.

Aluminiumchlorid.

1. Durch Wechselwirkung von Aluminiumhydroxyd mit Salzsäure. III. 12.

Ferrichlorid.

1. Durch Wechselwirkung von Eisenhydroxyd mit Salzsäure. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Eisenoxyd mit Salzsäure. III. 13.

Chromchlorid.

1. Durch Wechselwirkung von Chromhydroxyd mit Salzsäure. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Chromoxyd mit Salzsäure. III. 13.

Jodide.

Silberjodid.

1. Durch Wechselwirkung einer Lösung von Silbernitrat mit Kaliumjodid. III. 17.

Cadmiumjodid.

1. Durch Einwirkung von Jodlösung auf Cadmium. I. 4.

Bleijodid.

1. Durch Verbindung von Blei mit einer Jodlösung. I. 3.
2. Durch Wechselwirkung von löslichen Bleisalzen mit Kaliumjodid. III. 17.

Mercurojodid.

1. Durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod im Verhältniss von 1 Atom zu 1 Atom. I. 3.

Mercurijodid.

1. Durch Einwirkung von Quecksilber auf Jod im Verhältniss von 1 Atom zu 2 Atomen. I. 3.
2. Durch Wechselwirkung von Kaliumjodid auf ein lösliches Mercurisalz. III. 17.

III. Verbindungen vom Typus Wasser.

A. Sauerstoffverbindungen vom Typus Wasser.

1. Wasser.

Wasser.

1. Durch Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff unter Einwirkung von Wärme, Elektricität oder Contact mit Platinschwamm. I. 6.
2. Durch Erhitzen von Hydroxyden. II. 6.
3. Durch Erhitzen von basischen Salzen, z. B. Kupfercarbonat. II. 8.
4. Durch Erhitzen von sauren Salzen, z. B. Phosphaten oder Silicaten. II. 9. und 10.
5. Durch Erhitzen von Ammoniumnitrat. II. 12.
6. Durch Erhitzen der Krystallwasser enthaltenden Körper. II. 14.
7. Durch Wechselwirkung von Wasserstoffgas mit Metalloxyden in der Hitze. III. 8.
8. Durch Wechselwirkung von Säuren mit Basen. III. 12.
9. Durch Wechselwirkung der Säuren mit Metalloxyden. III. 13.
10. Durch Wechselwirkung der Anhydrite der Säuren mit Basen. III. 14.
11. Durch Wechselwirkung von Sauerstoffsäuren mit Metallsuperoxyden. III. 22.
12. Durch Wechselwirkung von Haloidsäuren mit Metallsuperoxyden. III. 23.
13. Durch Wechselwirkung von Metallen mit Schwefelsäure unter Einwirkung von Sauerstoff. III. 27.
14. Durch Wechselwirkung von Metallen mit heisser Schwefelsäure. III. 29.
15. Durch Wechselwirkung von Metallen mit Salzsäure unter gleichzeitiger Einwirkung von freiem Sauerstoff. III. 30.
16. Durch Wechselwirkung von Metallen mit Salzsäure unter gleichzeitiger Einwirkung von Salpetersäure. III. 31.
17. Durch Wechselwirkung von Metallen mit Salpetersäure. III. 32.
18. Durch Wechselwirkung von Basen auf einfache Stoffe oder elektronegative Radicale. III. 35 bis 38.

2. Sauerstoffsäuren und deren Anhydrite.

Salpetersäure.

1. Durch Verbindung von Salpetersäureanhydrit mit Wasser. I. 11.
2. Durch Wechselwirkung von Säuren auf Nitrate. III. 15.

Arsenigsäureanhydrit.

1. Durch Erhitzen von Arsen mit Sauerstoff. I. 6.

Schwefelsäure.

1. Durch Verbindung von Schwefelsäureanhydrit mit Wasser. I. 12.
2. Durch Zersetzung von Sulfaten durch den galvanischen Strom. III. 1.
3. Durch Wechselwirkung von Sulfaten mit Schwefelwasserstoff. III. 19.
4. Durch Wechselwirkung von Schwefel mit Salpetersäure. III. 25.
5. Durch Wechselwirkung von Schwefligsäureanhydrit mit Salpetersäure. III. 28.

Schwefelsäureanhydrit.

1. Durch Erhitzen von Ferrisulfat. II. 11.
2. Durch Erhitzen von Ferrosulfat. II. 11.

Schwefligsäureanhydrit.

1. Durch Erhitzen von Schwefel mit Sauerstoff. I. 6.
2. Durch Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure. II. 10.
3. Durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff. III. 24.
4. Durch Wechselwirkung von Säuren mit Sulfiten. III. 15.
5. Durch Erhitzen von Metallen mit Schwefelsäure. III. 29.

Kohlensäureanhydrit.

1. Durch Erhitzen von Kohlenstoff mit Sauerstoff. I. 6.
2. Durch Erhitzen von Kohlenoxydgas mit Sauerstoff. I. 9.
3. Durch Erhitzen von Carbonaten. II. 8.
4. Durch Erhitzen von Kohle mit Metalloxyden. III. 9.
5. Durch Erhitzen von Kohlenoxydgas mit Sauerstoffverbindungen. III. 9.
6. Durch Wechselwirkung von Säuren mit Carbonaten. III. 15.
7. Durch Verbrennen von Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff. III. 24.

Chromsäureanhydrit.

1. Durch Wechselwirkung von Salzen mit Säuren. III. 15.

Phosphorsäure.

1. Durch Verbindung von Phosphorsäureanhydrit mit Wasser. I. 11.
2. Durch Wechselwirkung von Säuren mit Phosphaten. III. 15.
3. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phosphor. III. 25.

Phosphorsäureanhydrit.

1. Durch Verbrennen von Phosphor in Sauerstoffgas. I. 6.

Phosphorige Säure.

1. Durch Einwirkung von atmosphärischer Luft und Wasserdampf auf Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur. I. 6.

Borsäure.

1. Durch Wechselwirkung von Säuren auf Borate. III. 15.

Borsäureanhydrit.

1. Durch Erhitzen von Borsäure. II. 7.

Kieselsäure.

1. Durch Wechselwirkung von Säuren mit Silicaten. III. 15.

Kieselsäureanhydrit.

1. Durch Erhitzen von Kieselsäure. II. 7.

Zinnsäure.

1. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn. III. 25.

Zinnsäureanhydrit (Zinnoxyd).

1. Durch Erhitzen von Zinn an der Luft. I. 5.
2. Durch Glühen von Zinnsäure. II. 7.

3. Sauerstoffsäuren und ihre Anhydrite.

Kaliumhydroxyd.

1. Durch Verbindung von Kaliumoxyd mit Wasser. I. 11.
2. Durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Kaliumsalze. III. 1.
3. Durch Wechselwirkung von Kalium mit Wasser. III. 5.
4. Durch Wechselwirkung von Kaliumcarbonat und Calciumhydroxyd. III. 5.

Kaliumoxyd.

1. Durch Verbrennen von Kalium mit Sauerstoff. I. 5.

Natriumhydroxyd.

1. Entsprechend dem Kaliumhydroxyd.

Natriumoxyd.

1. Entsprechend dem Kaliumoxyd.

Ammoniumhydroxyd (hypothetisch).

Gleichbedeutend mit 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Ammoniak, $H_3N + H_2O$.

Ammoniumoxyd (hypothetisch).

Gleichbedeutend mit 2 Molekülen Ammoniak und 1 Molekül Wasser, $2\,H_3N + H_2O$.

Silberoxyd.

1. Durch Wechselwirkung von Silbernitrat und Kaliumhydroxyd. III. 16.

Calciumhydroxyd.

1. Durch Verbindung von Calciumoxyd mit Wasser. I. 10.
2. Durch Wechselwirkung eines Calciumsalzes mit Kaliumhydroxyd oder mit Natriumhydroxyd. III. 16.

Calciumoxyd.

1. Durch Erhitzen von Calciumhydroxyd. II. 6.
2. Durch Erhitzen von Calciumcarbonat. II. 8.
3. Durch Erhitzen von Calciumnitrat. II. 12.

Baryumhydroxyd.

1. Durch Verbindung von Baryumoxyd mit Wasser. I. 11.

Baryumoxyd.

1. Durch Glühen von Baryumcarbonat. II. 8.
2. Durch Glühen von Baryumnitrat. II. 12.

Magnesiumhydroxyd.

1. Durch Verbindung von Wasser mit Magnesiumoxyd. I. 11.
2. Durch Wechselwirkung von Calciumhydroxyd auf Magnesiumsalze. III. 16.

Magnesiumoxyd.

1. Durch Verbrennen von Magnesium in Sauerstoffgas. I. 5.
2. Durch Erhitzen von Magnesiumhydroxyd. II. 6.
3. Durch Erhitzen von Magnesiumcarbonat. II. 8.
4. Durch Erhitzen von Magnesiumnitrat. II. 12.

Zinkhydroxyd.

1. Durch Wechselwirkung von Kaliumhydroxyd mit einem Zinksalze. III. 16.

Zinkoxyd.

1. Durch Erhitzen von Zink mit Sauerstoff. I. 5.
2. Durch Erhitzen von Zinkhydroxyd. II. 3.
3. Durch Erhitzen von Zinkcarbonat. II. 8.
4. Durch Erhitzen von Zinksulfat. II. 11.

Eisenhydroxydul.

1. Durch Wechselwirkung von Kaliumhydroxyd mit Ferrosalzen. III. 16.

Manganhydroxydul.

Entsprechend der Bildung von Eisenhydroxydul.

Nickelhydroxydul.

Entsprechend der Bildung von Eisenhydroxydul.

Kobalthydroxydul.

Entsprechend der Bildung von Eisenhydroxydul.

Bleihydroxyd.

1. Durch Einwirkung von Sauerstoff und Wasser auf Blei. I. 8.
2. Durch Wechselwirkung von Kaliumhydroxyd mit einem Bleisalze. III. 16.

Bleioxyd.

1. Durch Erhitzen von Blei mit Sauerstoff. I. 5.
2. Durch Erhitzen von Bleisuperoxyd mit Bleisuperoxydul. II. 2.
3. Durch Erhitzen von Bleihydroxyd. II. 6.
4. Durch Erhitzen von Bleicarbonat. II. 8.
5. Durch Erhitzen von Bleinitrat. II. 12.

Kupferhydroxyd.

1. Durch Wechselwirkung eines Kupfersalzes mit Kalium- oder Natriumhydroxyd. III. 16.

Kupferoxyd.

1. Durch Erhitzen von Kupfer mit Sauerstoff. I. 5.
2. Durch höhere Oxydation von Kupferoxydul zu Kupferoxyd. I. 9.
3. Durch Erhitzen von Kupferhydroxyd. II. 6.
4. Durch Erhitzen von Kupfercarbonat. II. 8.
5. Durch Erhitzen von Kupfersulfat. II. 11.
6. Durch Erhitzen von Kupfernitrat. II. 12.

Quecksilberoxyd.

1. Durch Erhitzen von Mercuronitrat oder Mercurinitrat. II. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Mercurisalzen und Kaliumhydroxyd. III. 16.

Quecksilberoxydul.

1. Durch Wechselwirkung von Mercuronitrat mit Kaliumhydroxyd. II. 16.

Aluminiumhydroxyd.

1. Durch Wechselwirkung von Aluminiumsalzen mit Ammoniak. III. 16.

Aluminiumoxyd.

1. Durch Erhitzen von Aluminiumhydroxyd. II. 6.
2. Durch Erhitzen von Aluminiumsulfat. II. 11.

Eisenhydroxyd.

1. Durch Einwirkung von Sauerstoff und Wasser auf Eisen. I. 8.
2. Durch Wechselwirkung von Ferrisalzen mit einem Alkali. III. 16.
3. Durch Einwirkung von Sauerstoff auf Eisenhydroxydul. III. 33.

Eisenoxyd.

1. Durch Erhitzen von Eisen mit Sauerstoff. I. 5.
2. Durch höhere Oxydation von Eisenoxyduloxyd in Eisenoxyd in der Glühhitze. I. 9.
3. Durch Erhitzen von Eisenhydroxyd. II. 6.
4. Durch Erhitzen von Ferrisulfat. II. 11.
5. Durch Erhitzen von Ferrosulfat. II. 11.
6. Durch Erhitzen von Ferrinitrat. II. 12.

Chromhydroxyd.

1. Durch Wechselwirkung von Chrom mit einem Alkali. III. 16.

Chromoxyd.

1. Durch Erhitzen von Chromhydroxyd. II. 6.

4. Sauerstoffsalze.

Nitrate.

Kaliumnitrat.

1. Durch Wechselwirkung von Kaliumhydroxyd mit Salpetersäure, III. 12.

2. Durch Wechselwirkung von Kaliumsalzen mit Säuren. III. 15.
3. Durch Wechselwirkung von Nitraten mit Kaliumhydroxyd. III. 16.
4. Durch Wechselwirkung von Nitraten mit Kaliumsalzen. III. 17.

Natriumnitrat.

Entsprechend dem Kaliumnitrat.

Ammoniumnitrat.

1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Salpetersäure. I. 13.
2. Durch Wechselwirkung von Salpetersäure und Ammoniumcarbonat. III. 15.
3. Durch Wechselwirkung von Nitraten mit Ammoniak. III. 6.
4. Durch Wechselwirkung von Nitraten mit Ammoniumsalzen. III. 17.

Silbernitrat.

1. Durch Wechselwirkung von Silberoxyd mit Salpetersäure. II. 13.
2. Durch Wechselwirkung eines Silbersalzes mit einem Nitrat. III. 17.
3. Durch Wechselwirkung von Silber mit Salpetersäure. III. 32.

Calciumnitrat.

1. Durch Wechselwirkung von Calciumhydroxyd mit Salpetersäure. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Calciumoxyd mit Salpetersäure. III. 13.
3. Durch Wechselwirkung von Calciumcarbonat mit Salpetersäure. III. 15.
4. Durch Wechselwirkung eines Calciumsalzes mit einem Nitrat. III. 17.

Zinknitrat.

1. Durch Wechselwirkung von Zinkoxyd mit Salpetersäure. III. 13.

Kupfernitrat.

1. Durch Wechselwirkung von Kupferhydroxyd mit Salpetersäure. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Kupferoxyd mit Salpetersäure. III. 13.
3. Durch Wechselwirkung von Kupfercarbonat mit Salpetersäure. III. 15.
4. Durch Wechselwirkung eines Kupfersalzes mit einem Nitrat. III. 17.
5. Durch Wechselwirkung von Kupfer mit Salpetersäure. III. 33.

Mercurinitrat.

1. Durch Wechselwirkung von Quecksilberoxyd mit Salpetersäure. III. 13.
2. Durch Wechselwirkung von Quecksilberchlorid mit Bleinitrat oder mit Silbernitrat. III. 17.
3. Durch Wechselwirkung von Quecksilber mit heisser Salpetersäure. III. 32.

Chlorate.

Kaliumchlorat.

1. Durch Wechselwirkung von Chlor auf eine heisse Lösung von Kaliumhydroxyd. III. 36.

Hypermanganate.

Kaliumhypermanganat.

1. Durch Wechselwirkung von Säuren mit Kaliummanganat. III. 15.

Sulfate.

Kaliumsulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Kaliumhydroxyd mit Schwefelsäure. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Kaliumnitrat mit Schwefelsäure. III. 15.
3. Durch Wechselwirkung von Kaliumchlorid mit Schwefelsäure. III. 15.
4. Durch Wechselwirkung von Kaliumcarbonat mit Schwefelsäure. III. 15.
5. Durch Wechselwirkung von Kaliumhydroxyd mit Sulfaten. III. 16.
6. Durch Wechselwirkung von Kaliumsalzen mit Sulfaten. III. 17.
7. Durch Wechselwirkung von Kaliumsulfat mit Schwefelsäure. III. 18.
8. Durch Wechselwirkung von Kaliumsulfid mit Sulfaten. III. 19.

Natriumsulfat.

Entsprechend dem Kaliumsulfat.

Ammoniumsulfat.

1. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ammoniak. II. 13.
2. Durch Wechselwirkung von Schwefelsäure mit Ammoniumsalzen. III. 15.
3. Durch Wechselwirkung von Ammoniak mit Sulfaten. III. 16.
4. Durch Wechselwirkung von Ammoniumsalzen mit Sulfaten. III. 17.

Silbersulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Silbernitrat und Schwefelsäure. III. 15.

Baryumsulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Baryumhydroxyd mit Schwefelsäure. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Baryumnitrat mit Schwefelsäure. III. 15.
3. Durch Wechselwirkung von Baryumchlorid mit Schwefelsäure. III. 15.
4. Durch Wechselwirkung von Baryumsalzen mit Sulfaten. III. 17.
5. Durch Wechselwirkung von Baryumsulfid mit Schwefelsäure. III. 18.
6. Durch Wechselwirkung von Baryumsulfid mit Sulfaten. III. 19.

Strontiumsulfat.

Entsprechend dem Baryumsulfat.

Calciumsulfat.

Entsprechend dem Baryumsulfat.

Bleisulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Schwefelsäure mit Bleihydroxyd. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Schwefelsäure mit Bleioxyd. III. 13.
3. Durch Wechselwirkung von Schwefelsäure mit Bleinitrat. III. 15.

Magnesiumsulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Schwefelsäure auf Magnesiumcarbonat. III. 15.

Zinksulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Zink mit Sulfaten. III. 3.
2. Durch Wechselwirkung von Zink mit wässeriger Schwefelsäure. III. 7.
3. Durch Wechselwirkung von Zink mit concentrirter heisser Schwefelsäure. III. 7.
4. Durch Wechselwirkung von Zinkhydroxyd mit Schwefelsäure. III. 12.
5. Durch Wechselwirkung von Zinkoxyd mit Schwefelsäure. III. 13.
6. Durch Wechselwirkung von Zinkcarbonat mit Schwefelsäure. III. 15.
7. Durch Wechselwirkung von Zinksulfid mit Schwefelsäure. III. 18.

Manganosulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure. III. 13.
2. Durch Wechselwirkung von Mangancarbonat mit Schwefelsäure. III. 15.

3. Durch Wechselwirkung von Mangansulfid mit Schwefelsäure. III. 18.

Ferrosulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Eisen mit Sulfaten. III. 3.
2. Durch Wechselwirkung von Eisen mit wässeriger Schwefelsäure. III. 7.
3. Durch Wechselwirkung von Eisen mit concentrirter heisser Schwefelsäure. III. 7.
4. Durch Wechselwirkung von Ferrocarbonat mit Schwefelsäure. III. 15.
5. Durch Wechselwirkung von Eisensulfid mit Schwefelsäure. III. 18.

Kupfersulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Kupfer mit den Sulfaten edlerer Metalle. III. 3.
2. Durch Wechselwirkung von Kupfer mit heisser concentrirter Schwefelsäure. III. 7.
3. Durch Wechselwirkung von Kupferhydroxyd mit Schwefelsäure. III. 12.
4. Durch Wechselwirkung von Kupferoxyd mit Schwefelsäure. III. 13.
5. Durch Wechselwirkung von Kupferchlorid mit Schwefelsäure. III. 15.
6. Durch Wechselwirkung von Kupfercarbonat mit Schwefelsäure. III. 15.
7. Durch Wechselwirkung von Kupfersalzen mit Silbersulfat. III. 17.

Mercurisulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Quecksilberoxyd mit Schwefelsäure. III. 13.

Ferrisulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Eisenhydroxyd mit Schwefelsäure. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Eisenoxyd mit Schwefelsäure. III. 13.
3. Durch Wechselwirkung von Salpetersäure mit Ferrosulfat unter Zusatz von Schwefelsäure. III. 33.

Aluminiumsulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Aluminiumhydroxyd mit Schwefelsäure. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Aluminiumoxyd mit Schwefelsäure. III. 13.
3. Durch Wechselwirkung von Schwefelsäure und Aluminiumsilicat. III. 15.

Chromsulfat.

1. Durch Wechselwirkung von Schwefelsäure mit Chromhydroxyd. III. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Schwefelsäure mit Chromoxyd. III. 13.

Kaliummagnesiumsulfat.

1. Durch Vermischung von Kaliumsulfat mit Magnesiumsulfat. I. 14.

Ammoniummagnesiumsulfat.

Entsprechend dem Kaliummagnesiumsulfat.

Kaliumferrisulfat.

1. Durch Vermischen von Ammoniumsulfat mit Aluminiumsulfat. I. 14.

Kaliumferrisulfat.

1. Durch Vermischen von Kaliumsulfat mit Ferrisulfat und Abkühlung bei sehr niederer Temperatur. I. 14.

Kaliumchromsulfat.

1. Durch Vermischen von Kaliumsulfat und Chromsulfat. I. 14.
2. Durch Vermischen von Kaliumbichromat mit Schwefelsäure unter Einwirkung reducirender Substanzen. III. 12.

Ammoniumchromsulfat.

1. Durch Vermischen von Ammoniumsulfat mit Chromsulfat. I. 14.

Manganate.

Kaliummanganat.

1. Durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Kaliumhydroxyd und oxydirenden Stoffen. III. 35.

Chromate.

Kaliumchromat.

1. Durch Erhitzen von Chromeisenstein oder Chromoxyd mit Kaliumhydroxyd und oxydirenden Stoffen. III. 35.

Kaliumbichromat.

1. Durch Einwirkung von Säuren auf Kaliumchromat. III. 15.

Baryumchromat.

1. Durch Wechselwirkung von Kaliumchromat mit einem Baryumsalze. III. 17.

Bleichromat.

1. Durch Wechselwirkung von Kaliumchromat mit einem Bleisalze. III. 17.

Silberchromat.

1. Durch Wechselwirkung von Kaliumchromat mit einem Silbersalze. III. 17.

Carbonate.

Kaliumcarbonat.

1. Durch Einwirkung von Sauerstoff und Kohlensäureanhydrit auf Kalium. III. 8.
2. Durch Wechselwirkung von Kohlensäureanhydrit mit Kaliumhydroxyd. III. 14.
3. Durch Wechselwirkung von Kaliumsulfat mit Kohle und Calciumcarbonat. III. 43.

Natriumcarbonat.

Entsprechend dem Kaliumcarbonat.

Calciumcarbonat.

1. Durch Wechselwirkung von Calciumoxyd mit wasserhaltigem Kohlensäureanhydrit. III. 14.
2. Durch Wechselwirkung von Calciumhydroxyd mit Kohlensäureanhydrit. III. 14.
3. Durch Wechselwirkung von Calciumhydroxyd mit löslichen Carbonaten. III. 16.
4. Durch Wechselwirkung von Calciumsalzen mit löslichen Carbonaten. III. 17.

Baryumcarbonat.

Entsprechend dem Calciumcarbonat.

Kupfercarbonat (basisch).

1. Durch Einwirkung von Sauerstoff, Wasser und Kohlensäureanhydrit auf Kupfer. I. 8.

Phosphate.

Calciumphosphat (saures).

1. Durch Wechselwirkung von normalem Calciumphosphat mit Salzsäure oder Schwefelsäure. III. 15.

Natriumpyrophosphat.

Durch Erhitzen von anderthalbfach saurem Natriumphosphat. II. 9.

Natriummetaphosphat.

1. Durch Erhitzen von Einfach-Natriumphosphat oder Einfach-Natriumpyrophosphat. II. 9.

2. Durch Erhitzen von Ammoniumnatriumphosphat. II. 9.

Zinkphosphat.

1. Durch Wechselwirkung von Zink auf Phosphorsäure. III. 7.

Ferrophosphat.

Entsprechend dem Zinkphosphat.

Silicate.

Kaliumsilicat.

1. Durch Erhitzen von Kieselsäureanhydrit mit Kaliumhydroxyd. III. 14.

Bleisilicat.

1. Durch Erhitzen von Bleioxyd mit Kieselsäureanhydrit. I. 12.

5. Anomale Sauerstoffverbindungen.

Stickstoffoxydul.

1. Durch Erhitzen von Ammoniumnitrat. II. 12.

Stickstoffoxyd.

1. Durch Zersetzung von Nitraten. II. 12.
2. Durch Wechselwirkung von Nichtmetallen mit Salpetersäure. III. 25.
3. Durch Wechselwirkung von Metallen mit Salpetersalzsäure. III. 31.
4. Durch Wechselwirkung von Metallen mit Salpetersäure. III. 32.

Stickstoffsuperoxyd.

1. Durch Einwirkung von trockenem Sauerstoff auf Stickstoffoxyd. II. 9.
2. Durch Erhitzen von Bleinitrat. II. 12.
3. Durch Einwirkung von Licht auf Salpetersäure. II. 15.
4. Durch Wechselwirkung von Schwefligsäureanhydrit mit Salpetersäure. III. 25.

Kohlenoxydgas.

1. Durch Erhitzen von Ferrocarbonat. II. 8.
2. Durch Glühen von Kohlensäureanhydrit mit Kohle. III. 9.
3. Durch Glühen von Metalloxyden mit Kohle. III. 9.
4. Durch Glühen von anderen Sauerstoffverbindungen mit Kohle. III. 10.

Bleisuboxyd.

1. Durch Erhitzen von Blei an der atmosphärischen Luft. I. 9.

Bleisuperoxyd.

1. Durch Wechselwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf Bleisuperoxydul. III. 22.

Eisenoxyduloxyd.

1. Durch Erhitzen von Eisen mit Sauerstoff. I. 5.
2. Durch Erhitzen von Eisenhydroxydul. II. 6.
3. Durch Erhitzen von Ferrocarbonat. II. 8.

Manganoxyduloxyd.

1. Durch Erhitzen von Mangansuperoxyd. II. 2.

B. Schwefelverbindungen vom Typus Wasser.

1. Verbindungen der Nichtmetalle mit Schwefel.

Schwefelwasserstoff.

1. Durch Wechselwirkung von Schwefelmetallen mit Schwefelsäure. III. 18.

Schwefelkohlenstoff.

1. Durch Glühen von Kohlenstoff mit Schwefel. I. 2.
2. Durch Glühen von Kohlenstoff mit Zweifach-Schwefeleisen. II. 4.

2. Verbindungen der Metalle mit Schwefel.

Kaliumsulfid.

1. Durch Erhitzen von Kalium mit Schwefel. I. 1.
2. Durch Einwirkung von Kohle auf Kaliumsulfat in der Glühhitze. III. 43.

Natriumsulfid.

Entsprechend dem Kaliumsulfid.

Ammoniumhydrosulfid.

1. Durch Verbindung von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff. I. 13.

Ammoniumsulfid.

1. Durch Verbindung von Ammoniumhydrosulfid mit Ammoniak. I. 13.

Einfach-Schwefeleisen.

1. Durch Erhitzen von Eisen mit Schwefel. I. 1.
2. Durch Erhitzen von Zweifach-Schwefeleisen. II. 4.
3. Durch Erhitzen von Sulfiden mit Eisen. III. 4.

Zinnsulfür.

1. Durch Erhitzen von Zinn mit Schwefel. I. 1.

Antimonsulfid.

1. Durch Erhitzen von Antimon mit Schwefel. I. 1.

Bleisulfid.

1. Durch Erhitzen von Schwefel mit Blei. I. 1.
2. Durch Einwirkung von Bleisulfat auf Kohle in der Glühhitze. III. 43.
3. Durch Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff mit einem Bleisalz. III. 20.

Kupfersulfür.

1. Durch Erhitzen von Schwefel mit Kupfer. I. 1.

Quecksilbersulfid.

1. Durch Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber. I. 1.

Silbersulfid.

1. Durch Erhitzen von Schwefel mit Silber. I. 1.
2. Durch Wechselwirkung eines löslichen Sulfids mit Silbernitrat. III. 19.
3. Durch Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff mit Silbernitrat. III. 20.

IV. Verbindungen vom Typus Ammoniak.

Ammoniak.

1. Durch Erhitzen von Ammoniumphosphaten. II. 9.
2. Durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Ammoniumsalze. III. 1.
3. Durch Wechselwirkung eines Ammoniumsalzes mit starken Basen. III. 16.

Phosphorwasserstoff.

1. Durch Einwirkung starker Basen und Wasser auf Phosphor. III. 38.

ALPHABETISCHES REGISTER.

Die beigefügten Ziffern bedeuten die Seitenzahlen. Von den gleichbedeutenden Namen der Metallverbindungen sind nur diejenigen von der Form der zusammengesetzten Substantiva, deren erster Theil das Metall bezeichnet, hier aufgenommen, z. B. Natriumchlorid gleichbedeutend mit Chlornatrium, Kaliumnitrat gleichbedeutend mit salpetersaurem Natriumoxyd.

A.

Aequivalente 14, 16.
Aetzkali s. Kaliumhydroxyd.
Aggregatzustand 189.
Alaune 45, 95.
Alaunerde s. Aluminiumoxyd.
Alkalien 40, 189, 210, 225, 265.
Alkalische Erden 40, 210, 225, 247.
Aluminate 210.
Aluminium 6, 20, 136.
Aluminiumalaune 45, 184.
Aluminiumchlorid 136, 184, 259.
Aluminiumhydroxyd 41, 106, 184, 207, 208, 259, 265, 269.
Aluminiumnitrat 184.
Aluminiumoxyd 41, 106, 161, 195, 265, 269.
Aluminiumsilicat 269.
Aluminiumsulfat 44, 114, 265, 269, 270.
Amalgam 84.
Ammoniak 17, 33, 51, 90, 128, 154, 156, 182, 183, 185, 186, 191, 211, 221, 257, 263, 265, 266, 267, 273, 274.
Ammoniakalaun s. Kaliumaluminiumsulfat.
Ammoniaktypus s. Typus Ammoniak.
Ammonium 29, 90, 127, 128.
Ammoniumaluminiumsulfat 45, 95, 270.
Ammoniumamalgam 127, 253.
Ammoniumchromsulfat 45, 159, 270.
Ammoniumferrisulfat 45, 96, 159.
Ammoniumcarbonat 46, 174, 195, 257, 266.
Ammoniumchlorid 28, 92, 127, 154, 185, 191, 205, 253, 257, 259.
Ammoniumchromsulfat 96.
Ammoniumhydroxyd 33, 40, 91, 154, 156, 157, 182, 212, 263.
Ammoniumhydrosulfid 91, 211, 273.
Ammoniummagnesiumsulfat 270.
Ammoniumnatriumphosphat 112, 272.
Ammoniumnitrat 42, 92, 118, 156, 175, 191, 206, 234, 260, 266, 272.
Ammoniumoxyd 91, 263.
Ammoniumphosphat 274.
Ammoniumplatinchlorid 30, 94, 105, 259.
Ammoniumsulfat 44, 92, 115, 157, 174, 185, 187, 201, 267, 270.
Ammoniumsulfid 51, 91, 205, 206, 212, 273.
Anhydrite 36, 40, 162, 210, 214, 238, 261, 262.
Anhydrit 43.
Antimon 7, 20, 72, 257, 274.
Antimonchlorid 66, 257.
Antimonchlorür 204, 206, 209.
Antimonoxyd 72.
Antimonsulfid 50, 203, 205, 206, 209, 274.

Antimonwasserstoff 51.
Apatit 47.
Aragonit 46.
Arsen 8, 12, 20, 78, 152, 256, 261.
Arsenblende 51.
Arsenige Säure 37.
Arsenigsäureanhydrit 37, 78, 152, 212, 219, 256, 261.
Arsenik s. Arsenigsäureanhydrit.
Arsensäure 38.
Arsensäureanhydrit 103.
Arsensulfid 50.
Arsenwasserstoff 51, 218, 219.
Atmosphärische Luft 211, 223, 262, 272.
Atom 18.
Atomgewichte 19.
Atomgewichtstafel 20.
Auripigment s. Arsensulfid.

B.

Baryt 180, 185.
Barythydrat s. Baryumhydroxyd.
Baryum 20.
Baryumcarbonat 46, 176, 194, 196, 263, 271.
Baryumchlorid 29, 154, 170, 176, 185, 188, 189, 193, 194, 196, 198, 222, 257, 258, 268.
Baryumchromat 45, 196, 270.
Baryumhydroxyd 40, 98, 154, 157, 181, 185, 263, 268.
Baryumnitrat 42, 117, 157, 168, 176, 181, 196, 198, 199, 263, 268.
Baryumsulfat 43, 115, 168, 170, 177, 187, 189, 191, 193, 250, 268.
Baryumsulfid 51, 204, 250, 268.
Basen 153, 181, 201, 210, 237, 238, 240, 242, 244. 260, 274.
Berechnungen der Zusammensetzung 22, 23.
Bergkrystall 39.
Berliner Blau 31.
Beryllium 20.
Bittersalz s. Magnesiumsulfat.
Blausäure 27.
Blei 6, 7, 13, 14, 20, 71, 126, 134, 135, 147, 183, 225, 228, 246, 249, 254, 258, 259, 264, 272, 274.
Bleicarbonat 46, 108, 195, 245, 246, 254, 264.
Bleichlorid 29, 126, 160, 189, 190, 191, 196, 198, 201, 216, 258.
Bleichromat 45, 196, 270.
Bleiglätte 71.
Bleihydroxyd 40, 106, 183, 258, 264, 268.
Bleijodid 189, 192, 259.
Bleikammerprocess 223.
Bleikammerkrystalle 224.
Bleinitrat 42, 115, 134, 160, 168, 183, 190, 192, 193, 196, 198, 199, 209, 213, 224, 233, 254, 264, 266, 268, 272.
Bleioxyd 13, 40, 71, 86, 101, 106, 147, 160, 161, 180, 183, 185, 210, 246, 250, 254, 258, 264, 268, 272.
Bleiphosphat 279.
Bleisilicat 90, 272.
Bleispath 46.
Bleisuboxyd 49, 272.
Bleisulfat 43, 115, 161, 168, 185, 189, 190, 193, 201, 213, 250, 268, 274.
Bleisulfid 58, 135, 201, 205, 206, 209, 210, 250, 254, 274.
Bleisuperoxyd 49, 101, 213, 214, 216, 258, 264, 272.
Bleisuperoxydul 49, 71, 86, 101, 213, 214, 216, 258, 264, 272.
Bleiweiss 46.
Blutlaugensalz 31.
Bor 8, 20.
Borate 47, 179, 189, 200, 262.
Borax s. Natriumborat.
Borsäure 39, 89, 108, 179, 180, 262.
Borsäureanhydrit 39, 89, 108, 262.
Borsaure Salze s. Borate 47.
Brauneisenstein 41.
Braunit 41.
Braunstein s. Mangansuperoxyd.
Brom 8, 20.
Bunsen'sche Lampe 220.

C.

Cadmium 7, 20, 225, 259.
Cadmiumjodid 63, 259.
Cadmiumsulfat 206, 209.
Cadmiumsulfid 51, 205, 206, 209.
Cäsium 20.
Calcium 7. 20.
Calciumcarbonat 46, 109, 162, 175, 180, 187, 188, 194, 242, 243, 263, 266, 271.
Calciumchlorid 29, 141, 154, 159, 170, 175, 179, 185, 191, 242, 257.
Calciumfluorid 30, 173.
Calciumhydroxyd 40, 87, 106, 154, 157, 158, 162, 185, 188, 242, 245, 257, 262, 263, 266, 271.
Calciumhypochlorit 43, 242.
Calciumhypophosphat 244.
Calciumhyposulfit 243.
Calciummetaphosphat 248, 256.
Calciumnitrat 42, 117, 157, 159, 168, 175, 179, 191, 263, 266.
Calciumoxyd 40, 87, 106, 159, 243, 244, 257, 263, 266, 271.
Calciumphosphat 47, 179, 244, 248, 271.

Calciumsulfat 43, 114, 120, 158, 159, 168, 170, 189, 193, 197, 243, 268.
Calciumsulfid 51, 204, 243.
Carbonate 45, 108, 174, 189, 194, 198, 200, 213, 245, 246, 261, 271.
Carbonium s. Kohlenstoff.
Carnallit 136.
Cerium 20.
Chemische Harmonika 81.
Chilisalpeter s. Natriumnitrat.
Chlor 8, 11, 20, 63, 125, 126, 215, 216, 217, 229, 230, 231, 236, 240, 241, 242, 249, 256, 257, 258, 267.
Chlorate 43, 249, 256, 267.
Chloride 27, 104, 170, 178, 189, 199, 201, 229, 232, 255, 256, 257, 258.
Chlorige Säure 37.
Chlorigsäureanhydrit.
Chlorkalk 242.
Chlormetalle s. Chloride.
Chlorsäure 37.
Chlorsäureanhydrit 103, 249.
Chlorsaure Salze s. Chlorate.
Chlorschwefel 66.
Chlorwasser 258, 259.
Chlorwasserstoff 10, 17, 27, 67, 125, 143, 154, 159, 161, 165, 171, 178, 188, 191, 203, 204, 208, 216, 217, 229, 231, 232, 236, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 271.
Chlorwasserstoff-Typus s. Typus Chlorwasserstoff.
Chrom 6, 20, 265.
Chromalaun 45, 114, 184, 195.
Chromate 45, 177, 184, 189, 196, 198, 200, 210, 237, 270.
Chromcarbonat 195.
Chromchlorid 156, 216, 209
Chromeisenstein 49, 270.
Chromgelb s. Bleichromat.
Chromhydroxyd 41, 106, 156, 158, 184, 195, 207, 208, 240, 259, 265, 270.
Chromoxyd 41, 106, 161, 237, 240, 259, 265, 270.
Chromroth s. Bleichromat.
Chromsäure 38, 177, 204, 216, 220.
Chromsäureanhydrit 38, 103, 177, 214, 255, 261.
Chromsaure Salze s. Chromate.
Chromsulfat 44, 114, 158, 195, 214, 270.
Chromsuperchlorid 216.
Cölestin 43.
Cupricarbonat s. Kupfercarbonat.
Cuprichlorid s. Kupferchlorid.
Cuprinitrat s. Kupfernitrat.
Cuprisulfat s. Kupfersulfat.
Cyan 27, 31.
Cyanwasserstoff 27.

D.

Diamant 10, 77.
Didym 20.
Döbereiner'sches Feuerzeug 80.
Doppelsalze 30.
Drummond'sches Licht 83.

E.

Einfache Körper 3, 253, 260.
Eis s. Wasser.
Eisen 7, 20, 140, 143, 145, 188, 205, 225, 228, 234, 237, 250, 254, 255, 257, 258, 265, 269, 273.
Eisenalaun 45.
Eisenchlorid s. Ferrichlorid.
Eisenchlorür s. Ferrochlorid.
Eisenhammerschlag s. Eisenoxyduloxyd.
Eisenhydroxyd 41, 106, 155, 157, 159, 184, 195, 258, 259, 265, 269.
Eisenhydroxydul 41, 106, 184, 264, 265, 273.
Eisenmonosulfid s. Eisensulfür.
Eisennitrat s. Ferrinitrat.
Eisenoxyd 41, 68, 86, 106, 145, 161, 185, 195, 250, 254, 259, 265, 269.
Eisenoxydul 41, 234, 250.
Eisenoxyduloxyd 49, 68, 86, 106, 110, 138, 145, 184, 254, 265, 273.
Eisenrost s. Eisenhydroxyd.
Eisenspath s. Spatheisenstein.
Eisensulfid s. Schwefeleisen.
Eisensulfür 51, 135, 207.
Eisensulfat s. Ferrosulfat und Ferrisulfat.
Eisenvitriol s. Ferrosulfat.
Elektricität. Einfluss auf die chemischen Processe 256, 260.
Elektrische Pistole 81.
Elektrische Spannungsreihe 135.
Elemente s. Einfache Körper.
Erbium 20.

F.

Ferrichlorid 30, 66, 155, 235, 237, 258, 259.
Ferricyan 31.
Ferrinitrat 43, 157, 234, 265.
Ferrisulfat 44, 114, 159, 184, 207, 235, 236, 237, 250, 258, 261, 265, 269, 270.
Ferrocarbonat 46, 110, 195, 269, 272, 273.
Ferrochlorid 29, 136, 143, 235, 236, 237, 257, 258.
Ferrocyan 31.

Ferroferricyanid s. Eisencyanürcyanid.
Ferronitrat 234.
Ferrophosphat 143, 272.
Ferrosulfat 44, 98, 114, 120, 141, 184, 195, 207, 228, 235, 250, 257, 261, 265, 269.
Ferrosulfid 49, 60.
Fluor 8, 20.
Fluorwasserstoff 27, 173, 256.
Fluoride 256
Flusssäure s. Fluorwasserstoff.
Flussspath 30.

G.

Galmei s. Zinksilicat.
Galvanischer Strom 121, 123, 253, 254, 255, 256, 261, 262, 274.
Galvanische Zersetzungen 121, 129, 253.
Galvanoplastik 131.
Geschmeidigkeit 7.
Gewicht, specifisches, s. Volumengewicht.
Gewichtsverhältnisse 13, 97.
Glas 48, 180.
Glasätzen 174.
Glaubersalz s. Natriumsulfat.
Gold 6, 7, 20, 225, 229, 231, 233, 255, 258.
Goldchlorid 30, 104, 205, 208, 231, 255, 258.
Goldoxyd 41, 100.
Goldsulfid 51, 104, 205, 208.
Graphit 10, 77.
Grauspiessglanzerz 203.
Grubengas s. Kohlenwasserstoff.
Grünspan s. Kupfercarbonat.
Gusseisen 6, 7, 151.
Gyps 43, 120, 179, 193.

H.

Härte 7.
Haloidsalze 208, 240.
Haloidsäuren 215, 255.
Hammerschlag s. Eisenoxyduloxyd.
Hochofen 149.
Höllenstein s. Silbernitrat.
Holzkohle 3, 77.
Hydrargyrum s. Quecksilber.
Hydrogenium s. Wasserstoff.
Hydrogenoxygengasmikroskop 83.
Hydrosulfide 51.
Hydrothion s. Schwefelwasserstoff.
Hydroxyde 40, 105, 246, 260.
Hypermanganate 43, 237, 267.
Hypochlorate 43.
Hypophosphate 245.

I.

Indium 20.
Iridium 7. 20.
Isomorphie 94, 97.

J.

Javelle's Lauge 240.
Jod 8, 11, 20, 217, 242, 259.
Jodide 192, 197, 259.
Jodwasserstoff 63.

K.

Kali s. Kaliumhydroxyd.
Kalialaun s. Kaliumaluminiumsulfat.
Kalisalpeter s. Kaliumnitrat.
Kalium 6, 7, 20, 127, 137, 241, 243, 247, 249, 251, 253, 256, 262, 273.
Kaliumaluminat 139.
Kaliumaluminiumsulfat 45, 95, 98, 114, 120.
Kaliumamalgam 127.
Kaliumbicarbonat 45, 196, 247.
Kaliumbichromat 45, 177, 196, 215, 240, 270.
Kaliumcarbonat 45, 162, 174, 188, 194, 196, 200, 241, 243, 246, 247, 248, 251, 253, 262, 267, 271.
Kaliumchlorat 43, 67, 118, 239, 240, 241, 243, 249, 286, 287.
Kaliumchlorid 27, 154, 188, 192, 196, 199, 240, 241, 256, 259, 267.
Kaliumchromat 45, 177, 196, 240, 270, 271.
Kaliumchromsulfat 45, 96, 159, 270.
Kaliumferricyanid 31.
Kaliumferrisulfat 96, 159, 270.
Kaliumferrocyanid 31.
Kaliumhydrosulfid 211.
Kaliumhydroxyd 32, 40, 127, 154, 156, 157, 162, 181, 183, 188, 205, 211, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 245, 253, 255, 256, 262, 263, 264, 265, 267, 270, 271, 272.
Kaliumhypermanganat 43, 239, 267.
Kaliumhypochlorat 241.
Kaliumhypochlorit 43, 240, 241, 243.
Kaliumhypophosphat 245.
Kaliumhyposulfit 242, 243, 248.
Kaliumjodat 242.
Kaliumjodid 29, 192, 217, 242, 259.
Kaliummagnesiumchlorid 254.
Kaliummagnesiumsulfat 94, 270.
Kaliummanganat 238, 239, 267, 270.
Kaliumnitrat 42, 117, 156, 168, 177, 181, 182, 192, 196, 231, 238, 239, 240, 247, 248, 265, 267.
Kaliumoxyd 40, 238, 247, 248, 249, 262.
Kaliumplatinchlorid 30, 93, 259.
Kaliumsilicat 48, 180, 272.
Kaliumsulfat 43, 114, 157, 168, 174,

178, 188, 200, 239, 243, 250, 267, 270, 271, 273.
Kaliumsulfid 51, 60, 204, 205, 211, 242, 243, 248, 250, 267, 273.
Kaliumsulfit 243.
Kalk, gebrannter, s. Calciumoxyd.
Kalk, gelöschter, s. Calciumhydroxyd.
Kalkerde s. Calciumoxyd.
Kalköfen 109.
Kalkspath 46.
Kalkstein s. Calciumcarbonat.
Kalomel s. Mercurochlorid.
Kieselsäure 39, 180, 262.
Kieselsäureanhydrid 39, 262, 272.
Kieselsaure Salze s. Silicate.
Knallgas 82, 125.
Knochen s. Calciumphosphat.
Kobalt 20, 205, 210, 225.
Kobaltcarbonat 195.
Kobalthydroxydul 41, 264.
Kobaltnitrat 43. 183, 195, 207.
Kobaltoxydul 41.
Kobaltsulfat 44.
Kobaltsulfür 51, 207.
Kochsalz s. Natriumchlorid.
Königswasser s. Salpersalzsäure.
Kohle s. Kohlenstoff.
Kohlengalmei 46.
Kohlenoxydgas 49, 86, 146, 150, 247, 248, 250, 254, 261, 272.
Kohlensäure 38, 255.
Kohlensäureanhydrid 14, 38, 77, 86, 108, 146, 162, 175, 194, 213, 219, 225, 227, 242, 243, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 261, 271, 272.
Kohlensaure Salze s. Carbonate.
Kohlenstoff 8, 10, 20, 77, 146, 152, 219, 225, 227, 242, 245, 246, 248, 249, 250, 251, 253, 254, 255, 256, 261, 273, 274.
Kohlenwasserstoff 52, 218, 219, 261.
Kohlenwasserstoff-Typus s. Typus Kohlenwasserstoff.
Korund 41.
Kreide s. Calciumcarbonat.
Kryolith 30, 136.
Krystallwasser 97, 119, 260.
Kupfer 6, 7, 13, 14, 15, 20, 71, 126, 128, 130, 134, 145, 147, 225, 226, 227, 229, 232, 246, 249, 250, 254, 258, 264, 266, 269, 274.
Kupfercarbonat 46, 110, 254, 258, 260, 264, 266, 269, 271.
Kupferchlorid 29, 66, 98, 120, 155, 160, 170, 189, 191, 199, 229, 258, 269.
Kupferglanz 59.
Kupferhydroxydul 41.
Kupferhydroxyd 41, 105, 155, 157, 158, 182, 211, 246, 258, 264, 266, 269.
Kupferlasur 47.
Kupfernitrat 43, 157, 160, 189, 199, 229, 255, 264, 266.
Kupferoxyd 13, 14, 41, 71, 86, 105, 145, 147, 160, 185, 246, 249, 250, 254, 258, 264, 266, 269.
Kupferoxyd-Ammoniak 183.
Kupferoxydul 41, 86, 264.
Kupfersulfat 44, 98, 113, 119, 126, 128, 130, 134, 158, 160, 182, 189, 199, 206, 209, 226, 227, 249, 258, 264, 269.
Kupfersulfid 51, 206, 209, 211, 227.
Kupfersulfür 51, 59, 274.
Kupfervitriol s. Kupfersulfat.

L.

Lakmus 126.
Lana philosophica 70.
Lanthan 20.
Lebensluft s. Sauerstoff.
Legirungen 84.
Leuchtgas 219.
Licht, chemische Wirkungen 121, 256, 272.
Lithium 21.
Löschen des Kalks 87.
Lustgas s. Stickstoffoxydul.

M.

Magnesia 208.
Magnesia alba 194.
Magnesium 6, 21, 69, 136, 185, 254, 263.
Magnesiumammoniumphosphat 47.
Magnesiumcarbonat 109, 194, 263, 268.
Magnesiumchlorid 136, 155, 254, 257.
Magnesiumhydroxyd 40, 106, 155, 185, 194, 257, 263.
Magnesiumnitrat 263.
Magnesiumoxyd 40, 106, 247, 249, 263.
Magnesiumphosphat 249.
Magnesiumsulfat 44, 97, 115, 178, 185, 194, 268, 270.
Magneteisenstein 49.
Malachit 47, 194, 246.
Mangan 21, 205, 225.
Manganate 45, 210, 237, 270.
Mangancarbonat 195, 268.
Manganhydroxyd 41, 184, 195.
Manganhydroxydul 41, 184, 264.
Manganisulfat 44, 212.
Manganit 41.
Mangancarbonat 46.
Manganochlorid 204.
Manganchlorür 215, 216, 217.
Manganosulfat 44, 97, 114, 184, 195, 207, 212, 217.

Manganoxyd 41, 101, 237.
Manganoxydul 41.
Manganoxyduloxyd 273.
Mangansäure 220.
Mangansäureanhydrit 163.
Mangansaure Salze s. Manganate.
Manganspath 46.
Mangansulfid 204, 269.
Mangansulfat 204, 217, 268.
Mangansuperoxyd 10, 49, 101, 213, 215, 216, 217, 231, 238, 239, 268, 270, 273.
Markasit s. Wasserkies.
Marmor s. Calciumcarbonat.
Massicot 71.
Mennige s. Bleisuperoxydul.
Mercurichlorid 29, 105, 134, 161, 181, 206, 232, 258, 266.
Mercurijodid 30, 62, 259.
Mercurinitrat 42, 161, 192, 206, 209, 224, 255, 265, 266.
Mercurisulfat 269.
Mercurichlorid 30, 105, 167, 182, 189, 190, 191, 196, 209, 258.
Mercurijodid 62, 189, 191, 192, 259.
Mercuronitrat 42, 116, 167, 182, 191, 198, 206, 209, 233, 255, 258, 265.
Mercurosulfat 161.
Mercurosulfid s. Quecksilbersulfür.
Messing 148.
Metalle 5, 181, 225, 226, 229, 232, 245, 251, 253, 260, 272, 273.
Metallhydroxyde 153.
Metalloïde s. Nichtmetalle.
Metalloxyde 40, 79, 146, 159, 212, 224, 235, 237, 246, 260, 261, 272.
Metalloxydule 235.
Metallsulfide 205.
Metallsuperoxyde 212, 214, 215, 255, 260.
Metallsuperchloride 215.
Metaphosphate 47, 111.
Metaphosphorsäure 38, 108.
Metaphosphorsaure Salze s. Metaphosphate.
Meteoreisen 7.
Mineralgrün s. Kupfercarbonat.
Mineralisches Chamäleon s. Kaliummanganat u. Kaliumhypermanganat.
Molekül 18.
Molekulargewichte 19.
Molybdän 21.

N.

Natrium 6, 7, 21, 136, 137, 247, 253, 254, 255.
Natriumaluminiumfluorid 30, 136.
Natriumammoniumphosphat 47.
Natriumbicarbonat 46.
Natriumborat 47. 179.
Natriumcarbonat 46, 119, 162, 194, 195, 200, 224, 271.
Natriumchlorid 28, 65, 154, 171, 188, 189, 190, 192, 196, 217, 224, 231.
Natriumhydroxyd 31, 40, 137, 154, 156, 157, 162, 182, 183, 187, 188, 245, 262, 263.
Natriumhypochlorit 43.
Natriummetaphosphat 271.
Natriumnitrat 42, 156, 191, 196, 197, 266.
Natriumoxyd 40, 263.
Natriumphosphat 47, 112. 271.
Natriumplatinchlorid 30, 93.
Natriumpyrophosphat 271.
Natriumsulfat 44, 97, 115, 119, 126, 157, 178, 187, 194, 200, 217, 224, 267.
Natriumsulfid 51, 60, 204, 205, 273.
Natrolith 113.
Natron s. Natriumhydroxyd u. Natriumoxyd.
Natronsalpeter s. Natriumnitrat.
Nichtmetalle 5, 255, 272, 273.
Nickel 21, 205, 210, 225.
Nickelcarbonat 195.
Nickelhydroxydul 41, 183, 264.
Nickeloxydul 41.
Nickelsulfat 44, 183, 195, 207.
Nickelsulfür 51, 207.
Niobium 21.
Nitrate 42, 115, 178, 189, 190, 196, 224, 232, 247, 248, 256, 261, 265, 266, 272.
Nitrogen s. Stickstoff.
Nordhäuser Vitriol 89, 114.

O.

Opal 39.
Organische Körper 3, 249.
Osmium 7, 21.
Oxyde 255.
Oxydation 218, 225.
Oxygen s. Sauerstoff.
Ozon 125.

P.

Palladium 7, 21.
Phosphate 47, 111, 179, 189, 200, 248, 249, 260, 262, 271.
Phosphor 8, 21, 73, 152, 218, 220, 221, 222, 240, 244, 248, 249, 256, 262, 274.
Phosphor, amorpher 75.
Phosphorcalcium 244.
Phosphorige Säure 39, 262.
Phosphorkalium 245.
Phosphormetalle 244.

Phophorsalz s. Natriumammoniumphosphat.
Phosphorsäure 38, 88, 107, 143, 219, 221, 222, 262, 272.
Phosphorsäureanhydrit 38, 73, 88, 152, 218, 222, 245, 248, 256, 262.
Phosphorsaure Salze s. Phosphate.
Phosphorsalz 47.
Phosphorwasserstoff 52, 218, 244, 245, 274.
Photographie 121.
Platin 6, 7, 21, 225, 229, 231, 233, 255, 259.
Platinchlorid 30, 104, 205, 208, 231, 255, 259.
Platinfeuerzeug 80.
Platinhydroxyd 41.
Platinoxyd 41, 100.
Platinsalmiak s. Ammoniumplatinchlorid.
Platinschwamm 260.
Platinsulfid 51, 205, 208.
Potasche s. Kaliumcarbonat.
Proportionen, multiple 16.
Pyrit s. Schwefelkies.
Pyrolusit 49.
Pyrophosphate 47, 111.
Pyrophosphorsäure 38, 108.
Pyrophosphorsaure Salze s. Pyrophosphate.

Q.

Quantitätsverhältnisse 13.
Quarz 39.
Quecksilber 4, 6, 7, 14, 21, 100, 134, 135, 146, 182, 225, 228, 232, 253, 255, 258, 259, 266, 273.
Quecksilberchlorid s. Mercurichlorid.
Quecksilberchlorür s. Mercurochlorid.
Quecksilbercyanid s. Mercuricyanid.
Quecksilberjodid s. Mercurojodid und Mercurijodid.
Quecksilbernitrat s. Mercurinitrat und Mercuronitrat.
Quecksilberoxyd 3, 13, 41, 99, 116, 146, 161, 181, 182, 210, 255, 258, 265, 266, 269.
Quecksilberoxydul 41, 182, 265.
Quecksilbersublimat s. Mercurochlorid.
Quecksilbersulfat 114, 228.
Quecksilbersulfid 51, 60, 135, 206, 209, 210, 255, 273.
Quecksilbersulfür 51, 206, 209.

R.

Radicale 23, 24, 25, 260.
Raumverhältnisse 17.
Reciproke Affinität 145.
Reissblei 10.
Rhodium 7, 21.
Rose's Metallgemisch 83.
Rösten der Metalle 84.
Rotheisenstein 41.
Rubidium 21.
Ruthenium 21.

S.

Sättigungsmengen 14.
Säuren 27, 153, 165, 180, 201, 210, 218.
Salmiak s. Ammoniumchlorid.
Salmiakgeist s. Ammoniak.
Salpeter s. Kaliumnitrat.
Salpetersäure 36, 107, 144, 156, 159, 161, 169, 177, 178, 204, 209, 214, 220, 221, 222, 223, 226, 229, 232, 233, 236, 258, 260, 261, 262, 265, 266, 269, 272.
Salpetersäure, rauchende 170.
Salpetersäureanhydrit 36, 102, 223, 248, 256, 261.
Salpetersalzsäure 230, 231, 236, 258, 259, 272.
Salpetersaure, Salze s. Nitrate.
Salpetrige Säure 37.
Salpetrigsäureanhydrit 103.
Salzbilder 240.
Salze 27, 153, 165, 181, 188, 190, 201, 225, 256.
Salzsäure s. Chlorwasserstoff.
Sauerstoff 4, 8, 9, 21, 67, 100, 101, 119, 153, 213, 214, 215, 217, 218, 221, 223, 224, 225, 226, 229, 235, 237, 238, 241, 255, 260, 261, 262, 263, 265, 271, 272, 273.
Säuren 225, 237, 256, 260, 261.
Sauerstoffbasen 34, 39, 105, 262.
Sauerstoffsäuren 34, 36, 107, 208, 212, 260, 261.
Sauerstoffsalze 34, 42, 237, 240, 242, 244, 265.
Sauerstoffverbindungen 260, 261, 272.
Scheidewasser s. Salpetersäure.
Schmelzpunkt 7.
Schmiedeeisen 6, 7, 151.
Schnellloth 83.
Schwefel 8, 11, 12, 14, 15, 21, 58, 61, 72, 152, 207, 210, 218, 220, 222, 228, 236, 240, 242, 243, 248, 249, 250, 256, 261, 273, 274.
Schwefelalkohol s. Schwefelkohlenstoff.
Schwefelammonium s. Ammoniumsulfid.
Schwefeleisen 201, 202, 204, 212, 250, 256, 269, 273.
Schwefelkalium s. Kaliumsulfid.
Schwefelkohlenstoff 12, 50, 61, 273.
Schwefelkies 104, 204.
Schwefelmetall 249.
Schwefelnatrium s. Natriumsulfid.

Schwefelsäure 37, 107, 140, 159, 161, 177, 202, 204, 209, 212, 213, 215, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 231, 236, 237, 239, 251, 256, 260, 261, 267, 268, 269, 270, 273.
Schwefelsäureanhydrit 37, 103, 114, 152, 218, 224, 249, 250, 256, 261.
Schwefelsaure Salze s. Sulfate.
Schwefelverbindungen 273.
Schwefelwasserstoff 50, 201, 202, 205, 207, 208, 209, 210, 211, 218, 236, 273.
Schwefelwasserstoffwasser 202, 210, 237, 256, 273, 274.
Schweflige Säure 37.
Schwefligsäureanhydrit 37, 72, 103, 152, 218, 222, 223, 224, 225, 227, 228, 237, 249, 250, 261, 272.
Schwefligsaure Salze s. Sulfite.
Schwerspath s. Baryumsulfat.
Seife 224.
Selen 8, 21.
Siedepunkt 7.
Silber 6, 7, 21, 126, 132, 133, 136, 225, 228, 232, 233, 253, 266, 274.
Silberamalgam 133.
Silbercarbonat 195.
Silberchlorid 29, 105, 126, 136, 165, 178, 189, 190, 196, 232, 257.
Silberchromat 271.
Silberjodid 189, 192, 259.
Silberglanz 61.
Silbernitrat 42, 117, 132, 133, 165, 181, 190, 192, 195, 196, 197, 198, 199, 206, 232, 233, 253, 257 259, 265, 266, 267, 274.
Silberoxyd 40, 100, 181, 253, 263, 266.
Silbersulfat 113, 178, 191, 199, 228, 229, 257, 267, 269.
Silbersulfid 51, 61, 206, 209, 254, 274.
Silicate 48, 112, 180, 260, 262, 272.
Silicium 8, 21.
Siliciumfluorid s. Fluorsilicium.
Siliciumsäure s. Kieselsäure.
Siliciumsäureanhydrit s. Kieselsäureanhydrit.
Soda s. Natriumcarbonat.
Spatheisenstein 46.
Specifisches Gewicht 6.
Spiegeleisen 151.
Spiessglanz s. Antimonsulfid.
Sprödigkeit 7.
Stahl 6, 7, 151.
Stanniol 60.
Steinöl 247.
Steinsalz s. Natriumchlorid.
Stickoxydgas s. Stickstoffoxyd.
Stickstoff 8, 21, 224, 234, 238, 245, 247, 248.
Stickstoffoxyd 48, 86, 103, 220, 221, 223, 224, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 272.
Stickstoffoxydul 48, 103, 118, 221, 233, 234, 272.
Stickstoffsuperoxyd 49, 86, 102, 107, 116, 121, 223, 224, 227, 272.
Strontianit 46.
Strontium 7, 21.
Strontiumcarbonat 46. 176. 180, 194.
Strontiumchlorid 176, 185.
Strontiumnitrat 42, 117, 168, 193, 194, 199.
Strontiumoxyd 189.
Strontiumsulfat 43, 115, 168, 193, 250, 268.
Strontiumsulfid 51, 204.
Sublimat s. Mercurichlorid.
Sulfate 43, 113, 177, 193, 197, 200, 225, 226, 227, 249, 261, 267, 268, 269.
Sulfide 104, 201, 208, 210, 211, 240, 242, 273, 274.
Sulfite 243, 261.
Sumpfgas s. Kohlenwasserstoffgas.
Superoxyde 100, 255.
Symbole 20, 21, 22.

T.

Talkerde s. Magnesiumoxyd.
Talkerdehydrat s. Magnesiumhydroxyd.
Tantal 21.
Tellur 8. 21.
Thallium 21.
Thonerde s. Aluminiumoxyd.
Thonerdealaune 45.
Thorium 21.
Titan 21.
Turnbullblau 31.
Turpethum minerale 161.
Typen 25.
Typus Chlorwasserstoff 26, 256.
Typus Wasser 31, 260, 273.
Typus Ammoniak 51, 274.
Typus Kohlenwasserstoff 52.

U.

Ueberchlorsäure 37.
Uebermangansäure 37, 220.
Uebermangansäureanhydrit 103.
Uebermangansaure Salze s. Hypermanganate.
Unterchlorige Säure 37, 242.
Unterchlorigsäureanhydrit 103.
Unterchlorigsaure Salze s. Hypochlorite.
Untersalpetersäure s. Stickstoffsuperoxyd.
Unterschwefligsaure Salze s. Hyposulfite.
Uran 21.

V.

Valenz s. Werthigkeit.
Vanadium 21.
Verbindungen 57.
Verbindungsgewichte s. Atomgewichte.
Vergoldung 130.
Verkupferung 131.
Versilberung 131.
Verstählung 131.
Vitriole s. Sulfate.
Vitriolbleierz 43.
Vitriolöl 37.
Volumenverhältnisse der Verbindungen 17, 18.

W.

Wärme, Einfluss auf die chemischen Processe 256, 260.
Wärmeleitung 5.
Wasser 4, 17, 35, 78, 112, 123, 138, 152, 153, 177, 215, 216, 217, 223, 224, 227, 228, 234, 241, 246, 255, 260, 262, 271, 274.
Wasserglas 48, 164.
Wasserkies 204.
Wasserstoff 4, 8, 9, 21, 78, 125, 128, 137, 138, 139, 140, 143, 144, 145, 152, 181, 203, 211, 219, 225, 227, 230, 236, 241, 254, 255, 256, 260.
Wasserstoffchlorid s. Chlorwasserstoff.
Wasserstoffoxyd s. Wasser.
Wasserstoffsulfid s. Schwefelwasserstoff,
Wasserstoffsulfat s. Schwefelsäure.
Wasserstoffsuperoxyd 213, 214, 241.
Wechselwirkungen 57, 122 bis 251.
Weichmanganerz 49.
Werthigkeit 23.
Wismuth 7, 21, 233
Wismuthnitrat 42, 205, 209, 233.
Wismuthoxyd 41.
Wismuthsulfid 205, 209.
Witherit 46.
Wolfram 21.

Y.

Yttrium 21.

Z.

Zersetzungsprocesse 99.
Zink 4, 6, 7, 21, 70, 140, 143, 147, 183, 219, 225, 228, 233, 234, 237, 255, 257, 264, 268, 272.
Zinkcarbonat 46, 109, 194, 257, 264, 268.
Zinkchlorid 143, 159, 257,
Zinkhydroxyd 40, 106, 183, 263, 264, 268.
Zinknitrat 159, 183, 233, 234, 266.
Zinkoxyd 40, 70, 106, 147, 159, 160, 254, 257, 264, 266, 268.
Zinkphosphat 143, 272.
Zinksilicat 48, 113, 180, 257.
Zinkspath 46.
Zinksulfat 44, 113, 140, 160, 188, 194, 206, 209, 257, 264, 268.
Zinksulfid 207, 209, 257, 268.
Zinkvitriol s. Zinksulfat.
Zinn 6, 7, 21, 70, 183, 220, 221, 225, 254, 262, 273.
Zinnchlorid 65.
Zinnchlorür 206, 209.
Zinnfolie 60.
Zinnober 51.
Zinnoxyd 70, 220, 254, 262.
Zinnsäure 39, 220, 262.
Zinnsäureanhydrit 39, 220, 221, 262.
Zinnstein 39.
Zinnsulfid 205.
Zinnsulfür 60, 206, 209, 273.
Zirkonium 21.
Zusammengesetzte Körper 3.