Thonerde, phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde, schwefelsaures und kohlensaures Kali, Eisenoxyd. Da diese sich, weder in dem Pulver, welches der Pflanze als Boden diente, noch im Wasser, noch, so viel wir bisher wissen, in der Luft fanden, so bleibt uns kein anderer Ausweg übrig, ihre Anwesenheit in der Pflanze zu erklären, als dafs sie, während des Vegetationsprocesses, aus den Stoffen, von welchen die Pflanze umgeben war, d. h. von der Luft, vom Wasser und von dem als Boden dienenden pulverförmigen Körper, herrühren. Da wir aber die Zusammensetzung dieser Stoffe zu kennen glauben, so scheint es, als könnte man dadurch Anlafs zu der Vermuthung bekommen, dafs die in der Asche gefundenen verschiedenen Körper, d. h. Kali, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd, Schwefelsäure und Phosphorsäure, aus gemeinschaftlichen Grundstoffen zusammengesetzt worden sind. Ich mufs jedoch erinnern, dafs wir diese Veranlassungen zu einer Vermuthung, nicht als eine bewiesene Wahrheit ansehen dürfen.

I. Die Radikale der Alkalien und der Erden.

1. Kalium (*Potassium*).

Humphry Davy, dessen grofse Verdienste um die Fortschritte der Chemie ich mehr als einmal Gelegenheit anzuführen gehabt habe, entdeckte am Ende des Jahres 1807, dafs wenn geglühetes Kalihydrat, mit ein wenig Wasser angefeuchtet, auf ein Platinblech gelegt wird, welches in leitender Verbindung mit dem positiven Pol einer wenigstens 150paarigen, kräftigen elektrischen Säule steht, deren Platten einen Diameter von 4 bis 5 Zoll oder darüber haben, und vom negativen Pol ein Platindrath zum Kali geleitet wird, so sieht man um die Spitze dieses Draths eine Menge kleiner, quecksilberähnlicher Metallkugeln sich bilden, welche sich bisweilen anzünden und ver-

verbrennen. Diese kleinen Kugeln sind die metallische Grundlage des Kalis, Kalium.

Leichter und in gröſserer Menge wird dieses auch mit ganz gewöhnlichen elektrischen Säulen erhalten, wenn man Quecksilber als negativen Leiter anwendet, und es mit einer sehr concentrirten Lauge von caustischem Kali übergieſst, worin einige Stücke noch unaufgelöstes Alkali sich befinden. Die chemische Verwandtschaft des Quecksilbers zu Kalium, wirkt hiebei so kräftig, daſs das letztere abgeschieden wird, sogar in Säulen von 20 Paar Platten, die nur $1\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser haben. Das Quecksilber wird allmählig schwerflüssiger, und man entdeckt kleine, sich bildende metallische Krystalle, die cubisch zu sein scheinen, und welche eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Kalium sind. Der positive Leiter muſs von Platin oder Gold sein, um vom Alkali nicht aufgelöst zu werden. Diese Methode hat jedoch das Unvortheilhafte, daſs das Radikal des Kalis nicht rein erhalten wird, sondern in einem Zustande von Amalgama, welches auſserdem, wenn es fest ist, eine sehr geringe Menge Kalium gegen das Quecksilber enthält.

Man erhält die gröſste Menge Kalium, ohne Einwirkung der Elektricität, wenn man Kalihydrat in starker Weiſsglühhitze mit Eisenfeilen zusammenschmilzt. Diese Methode ist von den französischen Chemikern Gay-Lussac und Thénard entdeckt. Die Operation geschieht in einem Flintenlaufe, welchen man in der Form eines S gebogen hat, oder noch besser, wie ein Z mit sehr stumpfen Winkeln, so daſs die Winkel so groſs wie $1\frac{1}{2}$ rechte Winkel sind. Der Flintenlauf wird inwendig rein gemacht, und vom Oxyd befreit; das Stück, das sich zwischen den beiden Winkeln befindet, wird mit feinen, zerriebenen Drehspähnen von reinem Eisen, oder mit spiralförmig gewundenen, $\frac{1}{2}$ Zoll langen Stücken abgeschnittenen Eisendraths gefüllt, und der Flintenlauf mit einem guten, feuerfesten Beschlage sorgfältig umgeben. Das Stück der oberen Krümmung ist 3 Zoll lang, und das untere ist so abgepaſst, daſs es ungefähr 2 Zoll aus dem Feuer-

heerd hervorragt. In das obere Ende legt man reines, von Kohlensäure befreites Kalihydrat, welches vorher in einem silbernen Tiegel bei Rothglühhitze ist geschmolzen worden. Die Oeffnung wird mit einer langen, heruntergebogenen gläsernen Röhre, welche in ein Gefäſs mit Quecksilber heruntergeht, luftdicht verschlossen. Der Flintenlauf wird dann in einen passenden Ofen oder in eine Esse so eingesetzt, daſs die Stücke bei der oberen und unteren Biegung eine Neigung von einigen Graden haben, und so daſs das Kali im oberen Ende bei Anfang der Operation kalt gehalten werden kann, wobei das untere Stück 2 Zoll aus dem Ofen hervorragt. Nachher wird vor diesem Ende eine tubulirte Vorlage von Glas oder ein Cylinder von Kupfer angekittet, welcher während der Operation durch Eis und Schnee kalt gehalten wird, und von welchem eine gläserne Röhre in Quecksilber oder in Baumöhl herunter geleitet wird. Nachdem dieses geschehen ist, macht man Feuer um den Flintenlauf, und die Hitze wird durch einen Blasebalg zum stärksten Weiſsglühen vermehrt. Man legt dann Feuer unter das obere Stück des Flintenlaufs, damit das Kali aufs weiſsglühende Eisen langsam herunterschmelzen kann, wobei dieses auf Kosten des Kalis oxydirt wird und einen groſsen Theil des Alkalis reducirt. Es bildet sich dabei eine groſse Menge eines trüben Wasserstoffgases, welches durch die Röhre entweicht und bisweilen so viele Dämpfe von Kalium enthält, daſs es sich in der Luft anzündet. Dieses Wasserstoffgas rührt vom Wasser des Kalihydrats her. Je langsamer das Kali aufs Eisen herunterflieſst, je vollständiger geschieht die Reduction. Man hat deſswegen die Veränderung am Apparat gemacht, daſs bei der oberen Biegung eine andere eiserne Röhre eingeschliffen ist, deren gegen den Flintenlauf gewandte Oeffnung ganz fein ist, damit, wenn auch das Kali sehr schnell schmelzen sollte, es doch langsam und nur tropfenweise herunter flieſse. Im unteren Ende des Flintenlaufs sammelt sich das Kalium, wovon ein groſser Theil sich in der Vorlage condensirt. Dieses letztere ist das reinste; das in dem Flintenlauf zurückbleibende enthält

gewöhnlich etwas Eisen. Weil der Flintenlauf durch das sich sammelnde und erstarrte Metall verstopft werden könnte, so muſs die Sicherheitsröhre bei der oberen Oeffnung des Flintenlaufs angebracht sein, wodurch man das Zerspringen des Flintenlaufs durch sich entwickelnde Gasarten, die keinen Ausweg finden können, nicht zu befürchten hat. Sobald die Gasentwickelung aufhört, ist die Operation beendigt; man muſs dann, wenn es möglich ist, auf einige Augenblicke die Hitze vermehren, um den letzten Antheil Kalium zu verjagen, der den Eisenspähnen hartnäckig anhängt. Ist der Beschlag nicht gut gewesen, und fällt dieser ab, so schmilzt der Flintenlauf, und die Operation miſslingt. — Nach der Abkühlung des Apparats wird das untere, aus dem Ofen hervorragende Stück des Flintenlaufs abgesägt, und das Kalium wird behutsam weggenommen. Man reinigt es durch Schmelzen in destillirtem Petroleum, in einer trockenen gläsernen Röhre, worin es durch einen passenden, reinen Stempel von Eisen, welcher mit der Röhre beinahe gleichen Diameter hat, zusammengepreſst wird. Zu $2\frac{1}{2}$ Theilen Eisenspähnen, nimmt man $1\frac{3}{4}$ Theile geschmolzenes Kali. Man erhält gewöhnlich eine reichere Ausbeute von Metall, wenn man sich weiter Flintenläufe bedient, als wenn schmälere angewandt werden.

Folgendes ist die Erklärung dieser Operation: Sobald das Kalihydrat aufs Eisen fällt, wird ein Theil des Kalis mit dem ganzen Wassergehalt zugleich zersetzt, und das entweichende flüchtige Kalium kann nicht mehr der zerlegenden Kraft des Eisens entgegenwirken. Das neugebildete Eisenoxydul verbindet sich mit dem anderen Theile des Kalis zu einem Körper, auf welchen das Eisen keine Wirkung mehr hat, und worin das Eisenoxydul die Stelle des entwichenen Wassers vertritt. Dadurch erhält man bei dieser Operation nicht so viel Kalium, als man Recht hätte, vom Metallgehalt des Kalis zu erwarten. Wenn das Kali zu diesem Versuche nicht so wasserfrei ist, als es werden kann, so wird die zur Sättigung des Kalis gehörige Menge Eisens auf Kosten des Was-

sers oxydirt, und es kann keine Reduction vor sich gehen.

Noch eine andere Methode ist vom Franzosen Curaudeau erfunden. Man legt in einen Pistolenlauf gewöhnliches basisches kohlensaures Kali, mit Kohlenpulver und ein wenig Oehl vermischt, oder das kohlenhaltige Alkali, welches beim Verbrennen von Weinstein erhalten wird, beschlägt den Pistolenlauf und erhitzt ihn in einer Schmiedeesse, bis sich keine blaue Flamme in der Oeffnung zeigt, wenn ein angezündetes Hölzchen dahin geführt wird. Man vermehrt dann die Hitze bis zum völligen Weifsglühen. Man führt nun polirte Eisencylinder, welche beinahe den ganzen Pistolenlauf ausfüllen, in denselben bis zum Abstande von ein Paar Linien vom Alkali; diese werden nach einigen Augenblicken herausgezogen, und man findet darauf condensirtes Kalium. Es wird in ein Gefäfs mit destillirtem Petroleum behutsam hineingeschabt, worin es nachher zusammengeschmolzen wird. Das auf diese Art erhaltene Kalium ist an Quantität sehr geringe, und enthält Kohle; aber die Operation ist leichter zu bewerkstelligen als die vorhergehende. Die Kohle im Alkali reducirt zuerst die Kohlensäure zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und das rückständige der Kohle reducirt bei einer erhöhten Hitze das jetzt caustische Kali zu Kalium. Ist der Flintenlauf offen, so verbrennt dieses über der Masse zu Kali; aber wenn der kalte Eisencylinder eingeführt wird, werden die Dämpfe abgekühlt und auf diesem im metallischen Zustande condensirt, bis dafs er heifs zu werden anfängt, in welchem Falle man ihn gegen einen anderen vertauschen mufs.

Kalium ähnelt, dem Ansehen nach, dem Quecksilber. Bei + 15° ist es halbflüssig, bei + 40° ist es mehr flüssig und bei + 55° völlig fliefsend, und mehrere kleine Kugeln gehen in eine zusammen. Bei + 10° ist es geschmeidig und hat den Glanz von polirtem Silber; beim Gefrierpunkt ist es spröde und hat einen krystallinischen Bruch. Bei einer Temperatur, die dem Rothglühen nahe kommt, wird es verflüchtigt und condensirt sich wieder

unverändert in Wasserstoffgas und Stickstoffgas. Sein eigenthümliches Gewicht, in seiner reinsten Form, ist bei + 15° = 0,865.

In der Luft wird Kalium allmählig ohne Flamme oxydirt, und in Kali umgewandelt. Wird es in einer zu seiner Verflüchtigung hinreichenden Temperatur erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit äufserst heftigem Feuer. Es wird auch vom elektrischen Funken angezündet. Es hat von allen bekannten Körpern die gröfste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wir kennen drei Oxydations-Stufen des Kaliums.

1) Das Suboxyd wird gebildet, wenn Kalium mit *nicht hinreichendem Zufluſs von* Sauerstoff verbrennt, oder wenn Kalium und Kali, bei einer Temperatur, die nicht + 200° übersteigt, zusammengeschmolzen werden. Deshalb wird Glas, bei einer höheren Temperatur, von Kalium aufgelöst, und damit zu einem gemischten Oxydul von Kalium und Silicium verwandelt. Das Suboxyd ist grauroth, während es noch warm ist; aber es wird nach der Abkühlung grau. Bis zum Glühen in der Luft erhitzt, entzündet es sich und brennt; und mit Wasser angefeuchtet, wird es in Alkali verändert. Erhitzt man es in luftleeren Gefäfsen von Platin oder Eisen bis zum Weifsglühen, so erhält man Kalium, welches verflüchtigt wird, und Kali, welches im Gefäfs zurückbleibt. Man hat Ursach zu vermuthen, dafs das Kalium im Oxydul die halbe Quantität des sich im Kali befindlichen Sauerstoffs aufnimmt.

2) Das Alkali, Kali, entsteht, wenn Kalium mit der nöthigen Quantität Sauerstoff in der Luft verbrennt, wobei es eine weifse, solide Masse bildet, die wasserfreies Kali ist, welches, so viel wir bisher wissen, auf keine andere Art erhalten werden kann. Es schmilzt im Glühen. Es verbindet sich mit Wasser mit der äufsersten Heftigkeit, und wenn sie in richtigen Verhältnissen mit einander zusammenkommen, geräth die Masse in Glühung. Wenn die Luft, worin Kalium oxydirt wird, feucht ist, oder wenn das Metall vom Wasser berührt wird, bildet sich

Kalihydrat. Wenn Kalium vom Wasser befeuchtet wird, entzündet es sich mit Heftigkeit; dieses geschieht ebenfalls, wenn es auf Eis gelegt wird. Legt man es auf Wasser, so wird es unaufhörlich unter einem zischenden Verbrennen umhergeführt, bis alles verzehrt ist.

3) Das Superoxyd wird nach Gay-Lussac und Thénard erhalten, wenn Kalium in Sauerstoffgas auf einem Stück geschmolzenen salzsauren Kali, oder auf einer Scheibe von Silber verbrannt wird. Man kann es nicht auf Platin verbrennen, weil dieses oxydirt wird, und nicht auf Glas, weil dieses dadurch zerlegt werden würde. Nach Davy wird das Superoxyd erhalten, wenn Kalium mit geschmolzenem Salpeter behandelt wird, obgleich man es nicht auf diese Weise so rein erhält; denn ein Ueberschuſs von Kalium macht es kalihaltig, und Salpeter giebt einen Hinterhalt von Stickstoffoxyd. Das Kalium-Superoxyd ist gelb von Farbe; es schmilzt im Glühen, und erhält bei der Abkühlung eine schuppige, krystallinische Textur. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, verpufft es mit gröſserer oder geringerer Heftigkeit. Vom Wasserstoffgas wird es nicht eher verändert, ehe sie zusammen erhitzt werden, dann wird das Gas ohne Feuererscheinung absorbirt, und viel Wasser gebildet. Schwefelichte Säure und Stickstoffoxydul, worin das Superoxyd erhitzt wird, werden in Säuren verwandelt und sättigen das Alkali. Ammoniakgas wird unter denselben Umständen zersetzt; es bildet sich Wasser und Stickgas. Mit Wasser übergossen, verjagt dieses den Sauerstoff aus dem Superoxyd; es entwickelt Sauerstoffgas, und das Kalihydrat wird in Wasser aufgelöst. Es bildet sich oft, wenn das Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel geschmolzen wird, wobei der Sauerstoff in der Luft das Wasser verjagt; daher kommt es, daſs das Kalihydrat nach strengem Schmelzen oft mit starkem Aufbrausen in Wasser aufgelöst wird; das Entweichende ist dann Sauerstoffgas. Mit einem fetten Oehle übergossen, giebt das Superoxyd eine weiſse, pflasterähnliche Masse. Kalium nimmt in diesem Superoxyd dreimal so viel Sauerstoff wie im Alkali auf.

Kalium hat zum Sauerstoff eine so wirksame Verwandtschaft, daſs es schwer aufbewahrt werden kann, ohne zersetzt zu werden. Es reducirt bei einer erhöhten Temperatur alle bekannten Körper, auſser das Superoxydul der Salzsäure, welches auch der Meinung, daſs dieses ein einfacher Körper sei, viele Unterstützung giebt. Die gewöhnliche Art, Kalium zu verwahren, ist, es in Flaschen mit destillirtem Petroleum einzulegen. Es dürfte vielleicht am besten sein, es in kleinen gläsernen Kugeln zu verwahren, die sich in einer feinen Spitze schlieſsen und welche auf die Art mit Wasserstoffgas angefüllt werden, daſs die Luft durch Hitze ausgejagt wird, damit die Kugel sich während des Abkühlens mit Wasserstoffgas anfüllen möchte, welches nachher wieder durch Hitze vertrieben wird, worauf man die offene Spitze geschmolzenes Kalium einsaugen läſst. Wenn die Kugel nichts mehr einsaugt, wird die Spitze zugeblasen. — Diese Kugeln haben den Vortheil, daſs keine Oxydation darin statt finden kann, welche immer, obgleich langsam, im Petroleum geschieht, und daſs man für jedes einzelne Experiment, welches gemacht werden soll, eine Kugel anwenden kann, ohne daſs die übrigen Quantitäten durch den Zutritt der atmosphärischen Luft leiden können, was nothwendig geschehen muſs, wenn man eine gröſsere Quantität in einem einzigen Gefäſse aufbewahrt. Die Verwahrung in Petroleum hat die Unbequemlichkeit, daſs es schwer hält, das Kalium vom Oehl zu befreien. Das Metall hält sich aber sehr gut darin. Ich habe Stücke, die seit 8 Jahren darin liegen. Das Oehl verdickt sich und macht mit dem Kali, welches vom Sauerstoff der Luft (wenn die Flasche von Zeit zu Zeit geöffnet wird) sich bildet, eine braune, seifenartige Masse, die das Metall umgiebt.

Kalium verdampft, ehe es zu kochen anfängt. Wenn es zum Kochen gekommen ist, sieht man die Gefäſse mit einer grünlichen Gasart angefüllt, wobei das Metall überdestillirt. Wird es in Wasserstoffgas erhitzt, so nimmt dieses an Volumen ab, das Gas erhält die Eigenschaft, sich in der Luft zu entzünden, so lange es noch warm

ist; aber nach der Abkühlung hat sich wieder Kalium condensirt, und das Gas entzündet sich nicht mehr. Das Kalium scheint also nicht mit dem Wasserstoffgas chemisch verbunden zu sein, wie verschiedene Chemiker zu glauben scheinen. Gay-Lussac und Thénard geben an, dafs Kalium, bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, welche nicht bis zur Glühhitze gehen darf, Wasserstoffgas absorbirt und sich dann in eine graue, pulverförmige Masse verwandelt, welche, wenn sie mit Quecksilber vermischt wird, das Wasserstoffgas entweichen läfst, während das Kalium amalgamirt wird, und welche, in Wasser oxydirt, $\frac{1}{4}$ mehr Wasserstoffgas giebt als Kalium, das keinen Wasserstoff absorbirt hat. Sie entzündet sich sowohl in der Luft als in Sauerstoffgas, sogar bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft. Sementini behauptet, dafs das Wasserstoffgas, welches bei der Bereitung von Kalium erhalten wird, Kalium enthalten soll, auch nachdem sich das Metall nach einigen Stunden abgesetzt hat. Dieses Gas soll, wenn es verbrannt wird, ein alkalisches Wasser geben.

Schwefelkalium. Kalium verbindet sich sehr begierig mit dem Schwefel in mehreren bestimmten Verhältnissen. Das Schwefelkalium wurde ehemals *Hepar sulphuris* genannt, und man sah es als eine Verbindung von Kali mit Schwefel an. Das Schwefelkalium löst sich in allen Stufen von Schwefelung leicht in Wasser auf. Berthollet zeigte zuerst, dafs diese Auflösung schwefelsaures Kali enthält, und glaubte, dafs das geschmolzene, nach der damaligen Meinung geschwefelte Kali zum Theil durch Wasser zersetzt wird, indem sich ein Theil des Schwefels auf Kosten des Wassers oxydirt, wobei der Wasserstoff, mit einem anderen Antheil Schwefel, Schwefelwasserstoff bildet. Die Auflösung von Schwefelkali sollte folglich eine Mischung von schwefelsaurem Kali mit geschwefeltem Wasserstoffkali sein, d. h. mit einer Kaliverbindung, worin Schwefel und Schwefelwasserstoff zugleich das Kali sättigen. Diese Erklärung wurde nachher allgemein angenommen, bis Vauquelin im Jahre 1817

die Vermuthung äufserte, dafs, bei der Bildung von Hepar, der Schwefel einen Theil des Kalis reducirt, um mit dessen Sauerstoff Schwefelsäure zu bilden, während sich das hergestellte Kalium mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelkalium verbindet. Vauquelin stellte darüber interessante Versuche an, die aber nichts entschieden. Die Frage ist aber nachher für Vauquelin's Ansicht entschieden.

Das Schwefelkalium kann auf mehrere Arten hervorgebracht werden, und jede Methode kann eine eigene Schwefelungsstufe hervorbringen. — Wenn man Kalium mit Schwefel zusammenschmilzt, so entsteht eine grofse Hitze, und je nachdem diese intensiv geworden ist, hat man in der Verbindung weniger Schwefel, weil in dieser hohen Temperatur nur die niedrigste Schwefelungsstufe sich halten zu können scheint. — Das Kalium kann sich nach sehr vielen Verhältnissen mit dem Schwefel verbinden. Man kennt deren sieben. Da wir für so viele Schwefelungsstufen keine bestimmte Nomenclatur besitzen, mufs ich sie als erstes, zweites etc. Schwefelkalium von einander unterscheiden.

Erstes Schwefelkalium. Dieses wird erhalten, wenn schwefelsaures Kali in einer gläsernen oder porzellanenen Röhre, durch welche man Wasserstoffgas streichen läfst, gelinde geglüht wird. Es entbindet sich Wasser, das Salz wird erst roth, und fliefst dann zu einer schwärzlichen, undurchsichtigen Masse. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, ist sowohl die Säure als das Kali zerlegt, und das Schwefelkalium gebildet. Nach dem Erkalten hat es eine dunkle, zinnoberrothe Farbe, und ist krystallinisch im Bruche. Es ist nicht sehr brennbar. In der Flamme des Löthrohrs glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt sich aber bald mit einer Haut von schwefelsaurem Kali, und hört auf zu brennen. Man sieht daraus, dafs die Selbstentzündlichkeit des Hombergischen Pyrophors nicht, wie man sonst geglaubt hat, dem Schwefelkalium zugeschrieben werden kann. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und zerfliefst zu einer gelblichen Flüssigkeit. In Wasser wird es ohne Farbe aufgelöst. Von den Säuren wird

es sowohl in fester, als in flüssiger Form zerlegt, indem Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, ohne dafs Schwefel dabei überschüssig zurückbleibt. Das Kalium oxydirt sich auf Kosten des Wassers und der Säure, und der dabei frei gewordene Wasserstoff sättigt genau den Schwefel. Doch gewinnt man selten dieses Schwefelkalium von einer so vollkommenen Reinheit, dafs nicht einige Flocken Schwefel von den Säuren abgeschieden werden, weil bei seiner Bereitung ein Theil des Kalis sich mit dem Glase verbindet, wodurch der Schwefel der entsprechenden Säure sich auf einen anderen Theil des Schwefelkaliums wirft und es zu einer höheren Schwefelungsstufe bringt. — Die Auflösung dieses so zubereiteten Schwefelkaliums, enthält keine Spur von Schwefelsäure, und giebt bei der Bereitung so viel Wasser, als dem Sauerstoff der Säure sowohl als dem des Kalis entspricht, wodurch klar wird, dafs es kein geschwefeltes Kali ist, und dafs die bei der gewöhnlichen Bereitung der Hepar durch Zusammenschmelzen von Kali mit Schwefel gefundenen Schwefelsäure nicht durch die Einwirkung des Wassers hervorgebracht werden kann. Diese Schwefelungsstufe verbindet sich mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und dem gröfsten Theil der elektronegativen Schwefelmetalle. Ich werde davon unten ein Mehreres erwähnen.

Zweites Schwefelkalium wird erhalten, wenn man gesättigtes Hydrothionkali, in Alkohol aufgelöst, der Luft aussetzt, bis dafs die Flüssigkeit sich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und dann die Auflösung im Vacuo zur Trockne abdampft. Es schmilzt leicht und ist nach dem Gestehen orangefarben, aber nicht krystallinisch. Diese Verbindung entsteht, indem der Wasserstoff der Hydrothionsäure sich auf Kosten der Luft oxydirt. Man nimmt eine geistige Auflösung, weil sie sich trübt, wenn der Schwefel sich zu säuren anfängt, was man in der wässerigen nicht bemerken kann. In diesem Schwefelkalium ist das Kalium mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, entsteht daraus saures schwefelsaures Kali.

Drittes Schwefelkalium wird erhalten, wenn 100 *Theile* gewöhnliches wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Theilen Schwefel, oder weniger, in einem gläsernen Gefäfse bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen werden, bis alles Kochen durch das Austreiben des kohlensauren Gases aufgehört hat und die Masse nun ruhig fliefst. Dabei verbindet sich $\frac{1}{10}$ des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von $\frac{3}{4}$ des angewandten Kalis zu Schwefelsäure, welche genau hinlänglich ist, das rückständige $\frac{1}{4}$ des Kalis zu sättigen. Daher wird immer, wenn Hepar durch Schmelzen mit Kali auf trockenem Wege hervorgebracht wird, $\frac{3}{4}$ des angewandten Kalis in *Schwefelkalium verwandelt. Diese* Verbindung ist während des Schmelzens schwarz und *undurchsichtig*, wird aber während des Erkaltens leberfarbig und der gewöhnlichen Hepar vollkommen ähnlich. Setzt man dem kohlensauren Kali weniger als 58 Theile Schwefel zu, so wird ein Theil von jenem unzerlegt und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit dem *Schwefelkalium*, so dafs sich dieses sowohl mit kohlensaurem als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen läfst. Erhitzt man die Mischung von diesem Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali bis zum Weifsglühen, so geräth sie wiederum ins Kochen; es entwickelt sich kohlensaures Gas und der Schwefel verbindet sich mit dem Kali, indem die vorhergehende niedrigere Schwefelungsstufe hervorgebracht wird. Dabei ist aber zu bemerken, dafs gleichzeitig das Glas vom Kali angegriffen wird, und wenn man den Versuch in metallenen Gefäfsen anstellen sollte, so würde sich das Metall auf Kosten des Schwefelkaliums mit Schwefel verbinden, wodurch das zweite Schwefelkalium auf diese Weise nie rein erhalten werden kann. — Das dritte Schwefelkalium wird auch erhalten, wenn Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali geleitet wird, wie ich unten zeigen werde. Im dritten Schwefelkalium ist das Kalium mit dreimal so viel Schwefel wie im ersten verbunden, und es ist mit dem Superoxyd des Kalium in der Zusammensetzung proportional.

Viertes Schwefelkalium. Dieses wird gewonnen, indem man über glühendes schwefelsaures Kali einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so lange als noch etwas Wasser durch die gegenseitige Wirkung des Gases und des Salzes gebildet wird. Das Schwefelkalium wird nach dem Erkalten durchsichtig, von einer sehr angenehmen weinrothen Farbe. Es enthält $3\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel wie das erste. Während seiner Bildung wird immer Schwefel zugleich mit dem Wasser abgesetzt, was nach beendigter Zersetzung des Salzes aufhört. Es ist daher klar, daſs diese Verbindung eine bestimmte sein muſs, weil sonst aller Schwefel des zersetzten Gases sich wohl mit dem Kalium verbinden würde. Ob dieses Schwefelkalium aber eine selbstständige Schwefelungsstufe sei, oder eine Verbindung von zwei verschiedenen, z. B. vom ersten und fünften, in einem solchen Verhältniſs, daſs dieses 10mal so viel Schwefel als jenes enthält (wir werden auch dergleichen bei anderen Metallen kennen lernen), muſs ich ganz dahin gestellt sein lassen.

Fünftes Schwefelkalium. Dieses wird erhalten, indem man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes schwefelsaures Kali so lange leitet, bis kein kohlensaures Gas mehr dadurch gebildet wird. Es wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt, und, nach Verjagen des Ueberschusses des letzteren, Schwefelwasserstoffgas über die noch glühende Hepar leitet, bis daſs alles damit gemischte schwefelsaure Kali vom Gase zerlegt worden ist. Dieses Schwefelkalium gleicht im Aeuſseren der gewöhnlichen Hepar, und enthält 4mal so viel Schwefel wie das erste.

Sechstes Schwefelkalium. Es wird erhalten wenn das fünfte, mit mehr Schwefel gemischt, in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas gelinde geglüht wird, so lange als noch etwas Schwefel davon abdestillirt. Es enthält $4\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel als das erste. Uebrigens gilt davon, was ich schon vom vierten gesagt habe, daſs es eine Verbindung von zwei Schwefelungsstufen sein kann.

Siebentes Schwefelkalium wird erhalten, indem man 100 Theile basisches kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Die Verbindung braucht nur die Hitze des schmelzenden Schwefels. Die Entbindung des kohlensauren Gases macht die geschmolzene Masse sehr geneigt, überzusteigen. War das kohlensaure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlensauren Gase zugleich. Setzt man Schwefel in Ueberschuſs zu, so wird dieser nach beendigter Verbindung davon abdestillirt. Man erhält, wie zuvor gesagt, $\frac{1}{4}$ vom Kali in schwefelsaures Kali verwandelt, und $\frac{3}{4}$ davon bilden ein Schwefelkalium, worin das Metall mit 5mal so viel Schwefel wie im ersten verbunden ist. Dieses stellt das gewöhnliche *Hepar sulphuris* dar. 100 Theile reines basisches kohlensaures Kali geben $162\frac{1}{2}$ Theile Hepar, wovon 31,5 Theile schwefelsaures Kali und 131 Theile Schwefelkalium im Maximum sind. Will man dieses Schwefelkalium frei von Schwefelsäure bekommen, so braucht man nur irgend eine von den niedrigeren, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff erhaltenen, Schwefelungsstufen noch einmal mit überschüssigem Schwefel in Destillirgefäſsen zu schmelzen, bis daſs der Ueberschuſs von Schwefel fort ist. — Durch Schmelzung läſst sich dieses Schwefelkalium nicht mit mehr Schwefel verbinden; denn wenn man beide zusammenschmilzt und nachher ruhig stehen läſst, so scheiden sie sich, und der Schwefel sammelt sich oben in einer scharf abgesonderten Schicht an. Dieses Schwefelkalium hat eine dunkle Leberfarbe, daher der Name *Hepar*, der Leber bedeutet. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und riecht dabei schwach nach Schwefelwasserstoff, was von der Einwirkung des kohlensauren Gases herrührt. In nicht vollkommen verstopften Gläsern aufbewahrt, wird es nach und nach auf der Oberfläche weiſs gefärbt, indem es durch Oxydirung, wie ich unten zeigen werde, zerlegt wird. Säuren entbinden daraus Schwefelwasserstoff und scheiden einen weiſsen Schwefel *(sulphur praecipitatum)* davon ab. Wird eine Auflösung von diesem Schwefel-

kalium in eine nicht allzu sehr concentrirte Salzsäure nach und nach gegossen, so scheidet sich der öhlähnliche, im Maximum geschwefelte Wasserstoff, dessen ich schon im ersten Theil gedacht habe, ab. Alle Metalle, welche man mit diesem Schwefelkalium bei einer hinlänglich hohen Temperatur erhitzt, entziehen ihm seinen Ueberschuſs von Schwefel, werden geschwefelt und verbinden sich mit dem ersten Schwefelkalium. Das Schwefelkalium im Maximum wird als Arzeneimittel angewandt.

Wir haben also hier nicht weniger als 7 Schwefelungsstufen des Kaliums kennen gelernt, in welchen der Schwefel sich wie 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$ und 5, oder wie 2, 4, 6, 7, 8, 9 und 10 verhält. Ob die, welche 3 und 5 entsprechen, existiren oder nicht, ist noch unbekannt.

Wenn das Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, kann es sich entweder ganz unverändert auflösen, oder das Kalium wird auf Kosten des Wassers in Kali verwandelt, indem der Wasserstoff sich mit dem Schwefel verbindet, und auf diese Weise sich in Verbindung mit dem Kali erhält. Ich habe schon bei den Wasserstoffsäuren im ersten Theil angeführt, daſs unsere Erfahrung nicht entscheidet, welche von diesen beiden Ansichten die wahre ist. Wir haben aber der ersteren, nach welcher die Wasserstoffsäuren durch Basen zersetzt werden und folglich das Schwefelkalium sich unzersetzt im Wasser auflöst, den Vorzug gegeben, und dieser Vorzug scheint bestimmt hier deutlicher als bei irgend einer anderen wasserstoffsauren Verbindung; denn im entgegengesetzten Fall müſsten wir wohl annehmen, daſs es eben so viele Schwefelwasserstoffsäuren giebt, wie das Kalium Schwefelungsstufen hat, und jedes elektronagative Schwefelmetall, das mit dem ersten Schwefelkalium eine in Wasser auflösliche Verbindung darstellt, sollte dabei auch eigene Wasserstoffsäuren bilden, die aus einem elektronegativen Metall, Schwefel und Wasserstoff, zusammengesetzt wären. Alle dergleichen verwickelte Erklärungen vermeiden wir, wenn wir die Auflöslichkeit der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums in Wasser ohne alle Veränderung

annehmen; und diese Auflöslichkeit in einer oxydirten Flüssigkeit hat gar nichts gegen sich, da wir aus dem Vorhergehenden wissen, dafs das Schwefelkalium sowohl mit schwefelsaurem als mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden kann. Ja, wir finden bei den Löthrohrversuchen, dafs sehr kleine Mengen von Schwefelkalium, oder von Schwefelnatrium, mit gewöhnlichem Glase zusammengeschmolzen werden können und dem Glase ihre Farbe ertheilen.

Das Schwefelkalium kann auch durch Einwirkung von Kalihydrat, und durch Schmelzen oder Kochen mit Schwefel, hervorgebracht werden. Im ersten Fall, wenn man krystallisirtes Kalihydrat bei gelinder Hitze mit einer Menge Schwefel schmelzt, die zu seiner Sättigung nicht hinreicht, wird der Schwefel mit Gasentbindung aufgelöst. Das Aufbrausen wird nur durch entweichende Wasserdämpfe verursacht. Es scheidet sich eine Menge eines weifsen Salzes ab, welches auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse schwimmt. Die geschmolzene Masse ist gelblich, wird aber während des Erstarrens mehr oder weniger roth, je nachdem der Ueberschufs von Kali gröfser oder geringer ist. Diese Farbe zeigt, dafs hier das erste Schwefelkalium gebildet worden ist, und dafs der Schwefel das Kali, aber nicht das Wasser zersetzt hat; denn wäre hier ein schwefelwasserstoffsaures Kali entstanden, so wäre die geschmolzene Masse farbenlos. Das auf der Oberfläche der geschmolzenen Mischung schwimmende Salz ist unterschwefelichtsaures Kali. Es ist durch Versuche ausgemittelt, dafs ein schwefelichtsaures Salz bei der Bildung von Schwefelkalium nie entsteht.

Wenn man Schwefel mit einer caustischen Kalilauge kocht, so wird der Schwefel aufgelöst, die Flüssigkeit wird gelb und enthält nun eine Mischung von unterschwefelichtsaurem Kali mit Schwefelkalium. Auch die geringste Menge von Schwefel färbt die Auflösung; es scheint also, als ob bei der Auflösung des Schwefels in einer Kalilauge mit überschüssigem Kali, nicht das erste Schwefelkalium gebildet würde, sondern eine höhere Schwefelungsstufe,

aber welche, hat man durch Versuche nicht bestimmen können. Kocht man die Lauge mit mehr Schwefel, als sie aufzulösen im Stande ist, so bekommt man Schwefelkalium im Maximum (das siebente); $\frac{3}{4}$ des Kalis sind in Schwefelkalium verwandelt, und $\frac{1}{4}$ davon hat sich mit einer Menge unterschwefelichter Säure verbunden, die 3mal so viel Sauerstoff enthält als das Kali. Wird eine kochende, concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalinm in ein flaches Gefäfs ausgegossen, so trübt sie sich stark und setzt Schwefel ab, nicht weil sie abgekühlt wird, sondern durch Einflufs der Luft, die einen Theil des Kaliums in unterschwefelichtsaures Kali verwandelt, wodurch der damit verbundene Schwefel abgeschieden wird. Wird die Auflösung in dem verschlossenen Gefäfse, worin sie gemacht worden ist, abgekühlt, so erhält sie sich unverändert. Ob sie durch Abdampfung, beim Ausschlufs der Luft, zur Krystallisation gebracht werden kann, scheint nicht untersucht zu sein.

Das Schwefelkalium im Maximum, ist im Alkohol auflöslich. Die Auflösung kann durch Kochen mehr Schwefel auflösen; es ist aber nicht bestimmt, ob zufolge der Bildung einer noch höheren Schwefelungsstufe, oder nur durch das Auflösungsvermögen des Alkohols. Die gesättigte Auflösung mit Wasser gemischt, trübt sich und läfst Schwefel fallen.

Wenn eine Auflösung von Schwefelkalium in Wasser der Luft ausgesetzt wird, so oxydiren sich gleichzeitig das Kalium und der Schwefel zu unterschwefelichtsaurem Kali, in welchem Säure und Basis gleiche Menge Sauerstoff enthalten. Die erste Schwefelungsstufe erhält sich dabei ungetrübt, aber alle die anderen lassen den überschüssigen Schwefel fallen. So lange die Auflösung noch eine gelbe Farbe hat, bildet sich nur unterschwefelichtsaures Kali; in dem Augenblick aber, wo der Schwefel ausgefällt ist, oxydirt sich das unterschwefelichtsaure Kali zu schwefelichtsaurem, und dieses wiederum zu schwefelsaurem Kali, wobei die Flüssigkeit sich immer neutral erhält, weil in allen diesen drei neutralen Salzen das relative Verhältnifs

des

des Schwefels zum Kalium unveränderlich ist. — Eine Auflösung von Schwefelkalium in Alkohol, in einer lose bedeckten Flasche hingestellt, setzt an der Oberfläche der Flüssigkeit unterschweflichtsaures Kali in weifsen Krystallen ab, bis dafs endlich der Alkohol mit dem abgeschiedenen Schwefel so angeschwängert ist, dafs er nichts mehr davon aufzulösen vermag, in welchem Falle dann Schwefel und Salz zusammen krystallisiren. Hat man das zweite oder dritte Schwefelkalium in recht starkem Alkohol aufgelöst, so bekommt man viel krystallisirtes Salz, ehe noch der Schwefel anfängt abgeschieden zu werden.

Verbindungen des ersten Schwefelkaliums mit geschwefelten elektronegativen Körpern. Ich habe schon vorher angeführt, dafs die ersten Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle sich mit den geschwefelten elektronegativen Stoffen verbinden, indem jene sich gegen diese wie oxydirte Basen gegen Sauerstoffsäuren verhalten. Das Schwefelkalium übertrifft alle andere elektropositive Schwefelmetalle, sowohl in Verwandtschaft als in der gröfseren Zahl von in Wasser auflöslichen Verbindungen, die es hervorbringt. Es giebt folgende Methoden, diese Verbindungen hervorzubringen: *a)* Das erste Schwefelkalium wird in Wasser aufgelöst und mit dem elektronegativen Schwefelmetall digerirt, welches gewöhnlich in sehr kurzer Zeit aufgelöst wird. *b)* Die Verbindung des ersten Schwefelkaliums mit Schwefelwasserstoff (das sogenannte Hydrothionkali), wovon unten die Rede sein soll, wird mit dem Schwefelmetall in Berührung gebracht. Schwefelwasserstoffgas wird zuweilen mit der gröfsten Heftigkeit entbunden, und das elektronegative Schwefelmetall nimmt die Stelle des Schwefelwasserstoffs ein. *c)* Auflösung des elektronegativen Schwefelmetalls in kaustischer Kalilauge, wobei sich das elektropositive Radikal auf Kosten eines Theiles des Kali's oxydirt, indem das hergestellte Kalium sich mit dem Schwefel verbindet und das so dargestellte Schwefelkalium sich mit einer unzersetzten Quantität des elektronegativen Schwefelmetalls verbindet. So z. B. wenn Schwefelzinn im Maximum von

kaustischem Kali aufgelöst wird, so oxydirt sich das Zinn auf Kosten eines Theiles des Kali's, mit welchem es seinen Schwefel gegen Sauerstoff vertauscht. Das Zinnoxyd verbindet sich mit dem Kali, und das Schwefelkalium sättigt sich mit dem überschüssig zugesetzten Schwefelzinn. In allen diesen Fällen ist es nur das Radikal des Schwefelmetalls, und nicht der Schwefel, der das Kali reducirt und sich mit dessen Sauerstoff verbindet. *d)* Wenn ein Hydrothionalkali mit einer Metallsäure oder einem elektronegativen Metalloxyde in Berührung kommt. Der Schwefelwasserstoff verwandelt dann das Metalloxyd in Schwefelmetall, welches sich mit dem vom Schwefelwasserstoff getrennten Schwefelkalium verbindet. Da aber bei dieser Gelegenheit der Schwefelwasserstoff weniger Schwefelmetall, in den meisten Fällen, zu bilden vermag, als zur Sättigung des Schwefelkaliums erforderlich ist, so wird zugleich ein Theil des letzteren vom Metalloxyde zersetzt, wodurch Alkali in der Flüssigkeit frei wird. Dieses bemerkt man aber selten, weil das freie Alkali von dem elektronegativen Metalloxyde gesättigt wird, wenn dieses in Ueberschuſs gegenwärtig ist. Bei Hydrothionammoniak und Arseniksäure oder nassem Zinnoxyd, ist es aber sehr leicht zu bemerken, weil das freie Ammoniak von diesen Oxyden nur sehr wenig aufzunehmen im Stande ist. Man bedient sich dessen in der analytischen Chemie sehr oft, um elektronegative Metalloxyde von elektropositiven zu scheiden, indem das Hydrothionalkali jene auflöset, und diese in Form von Schwefelmetallen unaufgelöst zurückläſst. *e)* Schmelzung des elektronegativen Schwefelmetalls mit wasserfreiem kohlensauren Kali. Das elektronegative Metall vertauscht seinen Schwefel mit dem Sauerstoff von einem Theile des Kali's, und das so entstandene Schwefelkalium verbindet sich mit dem Ueberschusse des elektronegativen Schwefelmetalls; die Kohlensäure entweicht in Gasform. Die geschmolzene Masse ist ein Gemenge der beiden salzähnlichen Verbindungen, sowohl des oxydirten Kaliums mit dem oxydirten Metalle, als des geschwefelten Kaliums mit dem geschwefelten Metall.

Man löst das Gemenge nachher in Wasser auf. — Die Verbindungen des Schwefelkaliums mit den elektronegativen Schwefelmetallen sind nur wenig untersucht; ich werde jedoch die bis jetzt bekannten, jede bei ihrem Metall, beschreiben. Hier will ich nur die Verbindungen des Schwefelkaliums mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelkohlenstoff beschreiben.

Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff. Diese Verbindung wurde ehemals Hydrothionkali, hydrothionsaures Kali und schwefelwasserstoffsaures Kali genannt. Sie kann sowohl auf dem trockenen als auf dem nassen Wege bereitet werden. Auf dem trockenen Wege wird sie erhalten, wenn metallisches Kalium in überschüssigem Schwefelwasserstoffgas erhitzt wird. Das Metall verbrennt, nach Gay-Lussacs und Thénards Versuchen, mit einem lebhaften Feuer; ein Theil des Schwefelwasserstoffgases wird zerlegt und dessen Wasserstoff in Freiheit gesetzt, indem ein anderer Theil unzerlegt mit dem Schwefelkalium verbunden wird. Auf eine noch wohlfeilere Art wird es folgendermaſsen bereitet. Wasserfreies basisches kohlensaures Kali wird in eine tubulirte Retorte gelegt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Retorte geleitet. Wenn die atmosphärische Luft vom Schwefelwasserstoffgase herausgetrieben ist, erhitzt man die Retorte, bis das Salz zu glühen anfängt. Es wird vom durchströmenden Gas zersetzt, die Masse wird schwarz und kommt ins Kochen, welches so lange fortfährt, als noch ein Theil kohlensaures Kali unzersetzt ist. Man fährt so lange fort, die Masse im Schwefelwasserstoffgase zu erhitzen, als noch etwas Wasser dem entweichenden Gase folgt, oder so lange als das Kochen anhält. Man läſst dann das Gas fortwährend durchströmen, bis daſs der Apparat kalt geworden ist. Die erhaltene Verbindung, die im geschmolzenen Zustande schwarz erschien, wird nach dem Erkalten weiſs oder schwach gelblich (welches letztere eine Folge der Einwirkung der Luft ist), krystallinisch und einem Salze ganz ähnlich. Sie enthält aber keinen Sauerstoff, sondern besteht aus Schwefelkalium mit

Schwefelwasserstoff in einem solchen Verhältniſs verbunden, daſs beide gleich viel Schwefel enthalten.

Auf nassem Wege bereitet man diese Verbindung folgendermaſsen. In eine tubulirte Retorte gieſst man eine Auflösung von reinem, kohlensäurefreiem Kalihydrat. Die atmosphärische Luft der Retorte wird erst mit einem Strom von Wasserstoffgas verjagt, und dann wird Schwefelwasserstoffgas so lange in die Flüssigkeit hineingeleitet, als noch etwas davon absorbirt wird. Nun vertauscht man wieder das Schwefelwasserstoffgas mit reinem Wasserstoffgas und dampft, während des Durchströmens des Wasserstoffgases, sowohl das überschüssige Wasserstoffgas als das Wasser ab, bis daſs die rückständige Auflösung die Consistenz eines Syrups erhalten hat. Man verschlieſst die mit Wasserstoffgas angefüllte Retorte, und läſst sie langsam erkalten. War die Luft vollkommen ausgeschlossen, so ist die Flüssigkeit ganz ungefärbt; hat die Luft aber Zugang gehabt, so enthält sie eine kleine Menge des zweiten Schwefelkaliums, wodurch sie blaſsgelb erscheint. Die reine Verbindung schieſst in groſsen, ungefärbten, 4 oder 6seitigen Prismen mit 4 oder 6seitiger Zuspitzung an. Sie hat einen scharfen, alkalischen, bittern Geschmack; wird in der Luft feucht und in eine syrupsdicke Flüssigkeit verwandelt, von welcher die meisten Körper grün gefärbt werden, doch verschwindet diese Farbe nach einer Weile wieder. Sie löst sich leicht in Alkohol. Säuren und pulverförmige elektronegative Schwefelmetalle treiben das Schwefelwasserstoffgas mit Brausen davon aus. Auch gepulverter Schwefel treibt nach und nach aus einer concentrirten Auflösung den Schwefelwasserstoff weg, und das Schwefelkalium wird im Maximum geschwefelt. Nach Thénards Versuchen treibt in der Wärme der Schwefel den Schwefelwasserstoff in Gasform aus; aber umgekehrt, wird in einer verdünnten, kalten Auflösung des Schwefelkaliums im Maximum, der Schwefel wenigstens zum Theil niedergeschlagen, wenn ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet wird. — Schlieſslich muſs ich bemerken, daſs diejenigen, welche eine Verbindung des un-

zerlegten Kali's mit Schwefelwasserstoff vorzugsweise annehmen, auch zwei hydrothionsaure Salze annehmen müssen; ein neutrales, welches erhalten wird, indem das erste Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, wodurch dessen Schwefel, durch die Oxydation des Kaliums, zu Schwefelwasserstoff verwandelt wird. Diese Verbindung muſs dann für neutral gelten, indem die hier beschriebene, aus welcher Säuren noch einmal so viel Schwefelwasserstoff entbinden, als sauer angesehen werden muſs.

Schwefelkalium und Schwefelkohlenstoff. Diese Verbindung wird nur auf dem nassen Wege erhalten, indem das erste Schwefelkalium in Wasser aufgelöst und mit Schwefelkohlenstoff digerirt wird. Der Schwefelkohlenstoff löst sich auf, und die Flüssigkeit färbt sich nach und nach dunkelgelb. Die Auflösung zersetzt sich sehr geschwind in der Luft; es wird kohlensaures Kali, und im Maximum geschwefeltes Kalium gebildet. Wird Schwefelkohlenstoff mit kaustischem Kali in verschlossenen Gefäſsen lange digerirt, so erhält man die nämliche Verbindung. Ein Theil des Kohlenstoffs reducirt Kali, es wird kohlensaures Kali und Schwefelkalium gebildet, und dieses löst den Schwefelkohlenstoff auf. Die Auflösung hat eine dunklere Farbe als das Schwefelkalium, und Säuren schlagen daraus ein weiches Magma nieder, das nach Schwefelkohlenstoff riecht. Versucht man Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali zu leiten, so wird es zersetzt, und man erhält das dritte Schwefelkalium mit Kohle vermischt. Das Schwefelkalium löst sich in Wasser auf, und die ausgeschiedene Kohle kann durch Filtriren abgeschieden werden.

Legirungen von Kalium mit anderen Metallen können am leichtesten erhalten werden, wenn saures weinsteinsaures Kali mit dem fein vertheilten Metall genau gemischt und in einem unvollkommen verkitteten Tiegel eine oder ein Paar Stunden einer strengen Hitze, von einem Blasebalge unterstützt, ausgesetzt wird. Je mehr das Metall geneigt ist, eine Säure werden zu wollen, desto besser gelingt der Versuch, und die Verbin-

dung ist mehr feuerfest, als ein jedes der Metalle für sich. Diese Operation gelingt am besten mit Antimonium, darnach mit Zinn, Wismuth und Blei. Tellursaures Kali mit Kohle allein behandelt, giebt Tellurkalium. Die meisten Metalle können mit Kalium direct zusammengeschmolzen werden, und diese Legirungen von Kalium und Metallen werden in Wasser zersetzt, Kalium wird in Kali verwandelt, und das Metall bleibt schwammig zurück. Mit Quecksilber giebt Kalium ein krystallisirendes Amalgama, welches $1\frac{1}{2}$ Theile Kalium enthält. Wird 1 Theil Kalium mit 2 Theilen Quecksilber dem Volumen nach, d. i. 1 Theil mit 44 Theilen dem Gewicht nach, vermischt; so geschieht die *Verbindung mit starker Entwickelung* von Hitze, und das kalt gewordene Amalgama ist hart und hat das Ansehen von Silber. Wenn die Quantität des Quecksilbers mehr als 100 Theile gegen 1 Theil Kalium beträgt, ist das Amalgama flüssig; aber es kann durch Destillation in Wasserstoffgas concentrirt werden. Die Quecksilberverbindung bekleidet sich in trockener Luft mit einer graubraunen, geborstenen Rinde, welche aus Kaliumsuboxyd und Quecksilberoxydul besteht. Wird sie mit Wasser angefeuchtet, so wird dieses mit Heftigkeit zersetzt; es bilden sich Kali und rothes Quecksilberoxyd, wenn das Amalgama viel Kalium enthielt, sonst giebt es nur Quecksilberoxydul. Wenn ein Amalgama von Kalium in Wasser geworfen wird, so bildet sich Kali mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und das Quecksilber bleibt rein zurück. Das Wasserstoffgas ist dabei geruchlos; aber wird eine Säure oder Salmiak zugesetzt, so erhält es einen ähnlichen Geruch, als wenn Zink in Säuren aufgelöst wird. Das Amalgama von Kalium löst alle Metalle auf, sogar Eisen und Platina, welche sonst vom Quecksilber wenig oder gar nicht angegriffen werden.

2. Natrium *(Sodium)*.

Die Methoden, nach welchen Natrium aus Natron bereitet wird, sind denen der Darstellung von Kalium aus Kali vollkommen gleich. Es wird jedoch weniger leicht

durch Zersetzung im Flintenlauf erhalten, weil es weniger flüchtig ist; diese Methode ist dennoch auch hier die vortheilhafteste, und Thénard hat gefunden, dafs, wenn das Natronhydrat vor dem Versuche mit einigen wenigen Theilen Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, die Zerlegung weit leichter vor sich geht. Man zieht das Kalium daraus, dadurch, dafs das Metall in einem offenen Gefäfse mit rectificirtem Terpenthin öl oder Petroleum übergossen wird, welches das Kalium in wenigen Tagen auflöst, und das Natrium im geschmeidigen Zustande allein zurückläfst.

Das Natrium ist weifs, und dem Silber ähnlich. Es ist weicher und geschmeidiger, als die übrigen gewöhnlichen Metalle. Es läfst sich mit der gröfsten Leichtigkeit zu dünnen Blättern auspressen, und behält seine Geschmeidigkeit sogar beim Gefrierpunkt. Davy fand sein eigenthümliches Gewicht = 0,9348. Thénard und Gay-Lussac geben es bei + 15° zu 0,972 an. Es erweicht bei + 50°, und ist bei + 90° vollkommen flüssig; aber es wird nicht bei der Hitze verflüchtigt, die gewöhnlich zum Schmelzen des Glases erforderlich ist.

Es wird in der Luft langsam oxydirt, und überzieht sich mit einer Rinde von Natron. Die Oxydation wird zwar durch Wärme vermehrt; aber das Metall entzündet sich erst, wenn es der Glühung nahe kommt. Während der Verbrennung wirft es brennende Funken umher. Auf Wasser wird es mit Heftigkeit zu Natron oxydirt, aber ohne sich zu entzünden; doch wirft es bisweilen glühende Funken aus. Wird es mit ganz wenig Wasser angefeuchtet, so erhitzt es sich leicht zur Entzündung. Natrium hat zum Sauerstoff weniger Verwandtschaft als Kalium, aber es zersetzt die meisten anderen oxydirten Körper. Es hat, so wie Kalium, drei bekannte Oxydationsstufen.

1) Das Suboxyd wird auf dieselbe Weise wie das von Kalium erhalten, und es ist ihm, seinem Ansehen und seinen Charakteren nach, vollkommen ähnlich. Wahrscheinlich enthält es blofs die Hälfte so viel Sauerstoff, wie das Alkali.

2) Das Alkali wird gebildet, wenn das Metall bei einer nicht sehr hohen Temperatur der Einwirkung des trockenen Sauerstoffgases ausgesetzt wird. Um das Metall völlig zu oxydiren, muſs es vorher zu einer dünnen Scheibe ausgebreitet sein. Wasserfreies Natron verhält sich übrigens wie wasserfreies Kali.

3) Das Superoxyd erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem salzsauren Natron bis zum Glühen in Sauerstoffgas erhitzt wird; aber es wird nicht durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron gebildet. Es hat eine schmutzig-grüngelbe Farbe, und schmilzt nicht so leicht, wie das Kaliumsuperoxyd, mit welchem es übrigens *gleiche Verhältnisse theilt*. Natrium ist darin *mit* $1\frac{1}{2}$*mal so viel Sauerstoff* wie im Alkali *verbunden*.

Zum Schwefel, zum Phosphor und zu den Metallen, verhält sich Natrium eben so wie das Kalium. Es wird in gröſserer Quantität *als jenes* vom Quecksilber *aufgenommen*. In *Verbindung* mit Kalium ist es *flüchtiger als* für sich *allein*. Diese Verbindung schmilzt leichter als Natrium. 1 Theil Kalium mit 3 bis 10 Theilen Natrium, ist bei 0° flüssig, aber mit Eis abgekühlt, krystallisirt es und wird spröde. Im Allgemeinen ist diese Legirung in allen Proportionen spröde, silberweiſs und krystallinisch. Die Verbindung von 10 Theilen Kalium mit 1 Theil Natrium, schwimmt auf rectificirter Naphtha. Bei der Bereitung von Natrium beobachtet man den Zeitpunkt, da das in Terpenthinöl gelegte Metallgemenge geschmeidig wird, und schlieſst es sogleich in verschlossenen Gefäſsen unter Naphtha ein, weil dann der ganze Gehalt von Kalium oxydirt ist.

3. Lithium.

Dieses Metall wird durch die reducirende Kraft der elektrischen Säule aus kaustischem Lithion erhalten, und es soll, nach Davy's Versuchen, den vorhergehenden ähnlich sein. Es läſst sich nur langsam mit Quecksilber zum Amalgama bringen, wenn dieses als negativer Leiter ange-

wandt wird; und es ist noch nicht versucht, ob es auf die nämliche Weise wie Kalium und Natrium, durch Reduction mit Eisen, erhalten werden kann. Wie es sich zu Schwefel und Phosphor verhält, ist nicht untersucht worden.

4. Ammonium.

Nachdem Davy die feuerfesten Alkalien reducirt hatte, wobei er fand, dafs sie Sauerstoff enthielten, versuchte er auch, diesen Bestandtheil im Ammoniak zu entdecken. Er glaubte auch wirklich gefunden zu haben, dafs, wenn flüchtiges Alkali auf gewöhnliche Art durch elektrische Schläge zersetzt werde, es eine Quantität Sauerstoff abgäbe, die er gegen 10 Theile vom Gewicht des Ammoniaks schätzte. Aber durch die genauesten Versuche haben Henry und A. Berthollet bewiesen, dafs wasserfreies Ammoniakgas bei dieser Gelegenheit nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas geben, und dafs das Gewicht dieser Gase demjenigen des zersetzten Ammoniakgases völlig entspricht.

Bei den Versuchen, die ich gleich nach der Entdeckung der Zersetzung der feuerfesten Alkalien, in der Gesellschaft des Herrn von Pontin, zur Reduction der feuerfesten Alkalien anstellte, hatten wir eine zu schwache Säule, als dafs diese auf geschmolzenes und angefeuchtetes Kali hätte wirken können; wir wandten also Quecksilber als negativen Leiter an, wobei die Zersetzung leicht vor sich ging. Wir versuchten dann diese Methode auch fürs Ammoniak anzuwenden, dessen Zusammensetzung uns mit derjenigen der feuerfesten Alkalien gleichartig zu sein schien, und wir fanden unsere Vermuthung, dafs sich hier ebenfalls ein metallischer Körper im Quecksilber absetzen würde, gegründet. Das Ammoniak wurde dabei weit leichter als Kali und Natron zersetzt. Mit den unsrigen gleichartige Versuche wurden in anderen Ländern zu derselben Zeit von Seebeck, Tromsdorff u. m. a. angestellt.

Man legt ein wenig Quecksilber auf den Boden einer offenen gläsernen Schale, und führt darin einen Drath von

Eisen oder Platin vom negativen Pol der Säule; auf dieses Quecksilber wird concentrirtes, ätzendes Ammoniak gegossen, worin ein mit dem positiven Pol verbundener Platindrath so eingesetzt wird, dafs er eine Linie vom Quecksilber absteht. Im ersten Augenblick giebt blofs der +drath Gas, aber bald fangen Gasblasen an, sich auch vom Quecksilber zu entwickeln; dieses schwillt auf, wird allmählig dick wie Butter, erhält eine silberweifse Farbe, und wird zu einem 5 bis 6mal gröfseren Volumen erweitert. Dieses jetzt nicht mehr flüssige Amalgama verwandelt sich beim Herausnehmen schnell, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Ammoniak, wobei das Quecksilber sein ursprüngliches Volumen wieder einnimmt. Diese Erscheinung scheint auf analoge Weise erklärt werden zu müssen, wie die unter gleichen Umständen statt habende Zersetzung der feuerfesten Alkalien, und es mufs also ein metallischer Körper mit dem Quecksilber verbunden sein. Dieses Metall nennen wir Ammonium.

Wenn man ein Stück Salmiak nimmt, ein Loch darin ausgräbt, dieses Loch mit ein wenig Wasser anfeuchtet und eine Kugel von Quecksilber hineinlegt, die mit einem Drathe von Platin mit dem negativen Pol der Säule verbunden wird, während dafs man vom entgegengesetzten Pol einen Platindrath in den feuchten Salmiak hineinführt, und diesen dem Quecksilber so nahe bringt wie es nur möglich ist, ohne es zu berühren, so schwillt die Quecksilberkugel dermafsen, dafs sie allmählig die ganze Grube füllt und endlich hoch darüber hervorragt, und man kann auf diese Art dieses Amalgama in grofser Quantität trocken erhalten.

Versucht man, das Ammoniak ohne Hülfe des Quecksilbers zu zerlegen, so erhält man nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas; aber wenn der negative Drath an der Spitze durch eine dünne Quecksilberhaut amalgamirt ist, so setzt sich in diesem Quecksilber Ammonium ab, wächst zu einer dunkelen, bleifarbigen, krystallinischen Verästelung aus, derjenigen, die sich bei der Reduction von Bleisalzen bildet, ähnlich, und nimmt an Volumen zu, bis dafs es eine

solche Leichtigkeit erhält, daſs es sich vom Drathe losreiſst und an die Oberfläche sich erhebt, wo es unter Gasentwickelung bald in Ammoniak verwandelt wird und eine kleine Quecksilberperle zurückläſst, die oft nicht $\frac{1}{200}$ des scheinbaren Volumens des Amalgama hat.

Auch ohne die Mitwirkung der Elektricität wird das Ammoniak vom Kaliumamalgama reducirt, wenn dieses entweder mit Pulver eines wasserhaltigen Ammoniaksalzes gemischt und erwärmt, oder wenn es in Auflösungen davon, oder in kaustisches Ammoniak gelegt wird. In geschlossenen Gefäſsen kann man dann ein Amalgama erhalten, welches mit Ammonium so stark imprägnirt wird, daſs es auf der Flüssigkeit schwimmt.

Es ist noch nicht gelungen, Ammonium weder für sich allein, noch in Verbindung mit einem anderen Körper als Quecksilber darzustellen; und das Amalgama, welches durch die Einwirkung der Elektricität erhalten wird, dauert so wenige Augenblicke, nachdem es aus der Kette der Säule genommen ist, daſs keine Versuche damit vorgenommen werden können. Die Ursache dieser schnellen Zersetzung scheint darin zu bestehen, daſs das erweiterte Amalgama von einer zur Bildung des Alkali's hinreichenden Quantität Wasser durchdrungen wird, welches, nachdem die Wirkung der Elektricität aufgehört hat, vom Ammonium zersetzt wird. Daraus läſst es zich erklären, warum dieses Amalgama, in trockene atmosphärische Luft geschüttet, sowohl Wasserstoffgas als Ammoniakgas giebt, und warum es im Aether, Petroleum und dem Superoxydul der Salzsäure Wasserstoffgas entwickelt. Das Amalgama, welches man durch Reduction von gepulvertem Salmiak mit Kaliumamalgama erhält, und welches, vom Salze abgeschieden, in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäſs gelegt wird, kann sogar bei einer hohen Temperatur lange aufgehoben werden, weil alles darin befindliche Wasser vom Kalium ist zersetzt worden.

Wir kennen also bisher Ammonium nur in Verbindung mit Quecksilber als Amalgama. Wenn dieses Amalgama gesättigt ist, hat es eine bleigraue Farbe, ist krystal-

linisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit Hitze und Dampf zersetzt, wenn es recht viel Ammonium enthält. Weniger reich an Ammonium, ist es dick wie Butter, silberweifs, nicht flüssig, und kann geformt werden; krystallisirt in cubischer Form, wenn es bis zum Gefrierpunkt abgekühlt wird; amalgamirt weder Eisen noch Platin, und entwickelt, während seiner Oxydation zu Alkali, Wasserstoffgas, welches die Hälfte von dem Volumen betragen soll, welchen das Amalgama verliert, wenn das Alkali wiederhergestellt wird. Davy fand, dafs es $\frac{1}{12000}$ seines Gewichts Ammonium enthält; Thénard und Gay-Lussac im Gegentheil geben an, dafs sich das Gewicht des Quecksilbers bis zu $\frac{7}{10000}$ vermehrt hat; aber keine dieser Angaben kann auf Genauigkeit Anspruch machen. Es wird vom Aether und Alkohol weit schneller als vom Wasser zersetzt.

Thénard und Gay-Lussac haben gezeigt, dafs, wenn eine gläserne Retorte mit trockenem Ammoniakgas gefüllt wird, und man mit einem Eisendrathe eine Portion Kalium durch das Quecksilber in die Retorte hineinführt, das Kalium das Ammoniakgas langsam einsaugt, wobei es sich mit einer weifsen Rinde überzieht. Wird es über einer Weingeistlampe erhitzt, so geschieht das Einsaugen schneller, die weifse Farbe geht ins Dunkelgelbe über, und die Oberfläche des Metalls wird endlich glänzend und rein, während dafs die neugebildete Verbindung eine grünliche Farbe erhält, in Schmelzen geräth und an den Seiten herunterfliefst. Wird der Versuch fortgesetzt, bis dafs alles Kalium verschwunden ist, so findet man, dafs das Metall einen Theil des Ammoniakgases eingesogen und einen Theil dermafsen zerlegt hat, dafs eine Quantität Wasserstoffgas davon frei geworden ist, welche der Menge nach derjenigen entspricht, die das Kalium aus dem Wasser entbunden haben sollte. Davy behauptet jedoch, dafs bei den Versuchen, die er mit Sorgfalt hierüber angestellt hat, sich

bei der Zersetzung des Ammoniaks von Kalium immer $\frac{1}{25}$ weniger Wasserstoff entwickelt, als beim Zerlegen des Wassers. Er fand, dafs 8 Gran Kalium, unter Entwickelung von $8\frac{1}{8}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, 16 Cubikzoll Ammoniakgas einsaugen, da sie im Gegentheil aus dem Wasser $8\frac{1}{2}$ Cubikzoll Wasserstoffgas entbinden. Der neu gebildete Körper hat nach der Abkühlung folgende Eigenschaften. Er ist dunkel-olivengrün von Farbe, hat einen krystallinischen Bruch, und ist in dünnen Kanten durchscheinend-hellbraun. Er sinkt in Sassafrafsöl, und ist also schwerer als Wasser. Er schmilzt bei einem etwas höheren Wärmegrade als + 100°, und ist Nichtleiter der Elektricität. In Sauerstoffgas brennt er, giebt Kalihydrat und Stickstoffgas. Er wird in Wasser mit Heftigkeit zersetzt, giebt Kali, Ammoniak und, nach Davy's Versuchen, eine kleine Quantität Wasserstoffgas. Thénard und Gay-Lussac sprechen von keinem dabei entwickelnden Gase. Ist Davy's Angabe richtig, so mufs eben so viel Wasserstoffgas in Wasser entwickelt werden, wie Kalium bei seiner Einwirkung auf Ammoniak weniger entwickelt, als bei seiner Oxydation in Wasser. Man würde die Muthmafsung hegen können, dafs bei Davy's Versuchen irgend eine Quantität Kali nicht mit Ammoniak ist gesättigt worden, dadurch, dafs der olivenfarbige Körper im Ammoniakgas nicht lange genug erhitzt war. — Est ist noch nicht möglich zu bestimmen, was dieser Körper eigentlich sei, und wie man seine Zusammensetzung ansehen soll; aber es erhellt aus Davy's Versuchen, dafs er den Stickstoff des Ammoniaks mit $\frac{2}{3}$ des sich in diesem Alkali befindlichen Wasserstoffs enthält: denn 16 Cubikzoll Ammoniakgas können bei ihrer Zersetzung 24 Cubikzoll Wasserstoffgas hervorbringen, wovon 8 Cubikzoll $\frac{1}{3}$ ausmachen. Dafs in Davy's Versuchen $8\frac{1}{8}$ Zoll erhalten wurden, kann sehr wohl ein durch nicht vorhergesehene Umstände veranlafster Beobachtungsfehler sein. Gay-Lussac und Thénard sehen diesen Körper als eine Verbindung von Stickstoffkalium mit Ammoniak an, und nennen ihn *Azoture ammoniacal de potassium*, und es scheint aus ihren

Versuchen zu folgen, daſs dieselbe Quantität Kalium immer die nämliche Menge Wasserstoffgas entwickelt, aber daſs sie verschiedene Quantitäten Ammoniak absorbiren kann. Es ist allenfalls einleuchtend, daſs das darin enthaltene Kali, während seiner Oxydation in Wasser gerade die Quantität Wasserstoffgas entwickelt haben muſs, die nöthig ist, um den mit Kalium verbundenen Körper als Ammoniak wiederherzustellen. An der Luft zerflieſst er langsam und mit Aufbrausen.

Wenn man diesen olivenfarbigen Körper bis zum gelinden Glühen erhitzt, so giebt er Ammoniak, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, letzteres in demselben Verhältnisse zum Wasserstoffgase wie Ammoniak, und es bleibt endlich ein dunkelgrauer, beinahe schwarzer, graphitähnlicher Körper, welcher nicht schmilzt, und der bei stärkerem Glühen dem Glase, worin der Versuch gemacht wird, eine schwarze Farbe ertheilt, zurück. Ein Theil davon sublimirt sich, und auch dieser macht das Glas schwarz. Nach der Abkühlung ist dieser Körper spröde, giebt ein dunkelgraues Pulver, leitet die Elektricität, ist völlig undurchsichtig, zündet sich in der Luft an, ohne vorher erhitzt zu sein, und brennt mit dunkelrother Flamme. Mit Wasser angefeuchtet giebt er Kali und Ammoniak. Er verbindet sich mit Schwefel und Phosphor, und diese Verbindungen geben Kali und Ammoniak, wenn sie mit Wasser zersetzt werden. Dieser Körper verbindet sich nicht mit Quecksilber. — Thénard und Gay-Lussac sehen den Verlauf dieser Operation, wie folget, an. Die Verbindung des Ammoniaks mit Kalium wird zerlegt, und das Alkali theils unverändert ausgetrieben, theils von der Hitze in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt; aber der Stickstoff, welcher bei der Bildung des olivenfarbigen Körpers sich von seinem Sauerstoff trennte, bleibt in Verbindung mit der ganzen Quantität des Kaliums allein zurück und bildet Stickstoffkalium. In diesem Fall ist das Kalium mit $\frac{1}{6}$ so viel Stickstoff verbunden, als es nöthig ist, um die zur Sättigung des Alkali's erforderliche Salpetersäure zu bilden.

Auf einer anderen Seite scheinen Davy's Versuche über diesen Gegenstand sich gar nicht mit dieser Ansicht vereinigen zu lassen. Er liefs eine Quantität des schwarzen Körpers, den er durch die Einwirkung von 8 Gran Kalium auf Ammoniakgas und durch das Ausglühen der neugebildeten grünen Masse erhalten hatte, in einer mit Wasser angefüllten gläsernen Glocke durch Wasser oxydiren, und erhielt dabei Kali, Ammoniak und $\frac{21}{100}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, oder ungefähr so viel, wie er gefunden hatte, dafs Kalium aus Ammoniak weniger als aus Wasser entwickelt. Er fand weiter, dafs wenn die olivenfarbige Masse in einer eisernen Röhre bis zum völligen Weifsglühen erhitzt wird, man mehr Wasserstoffgas und weniger Stickstoffgas bekommt, als das Ammoniak hätte geben müssen; es bleibt Kali in der eisernen Röhre zurück, und das überschüssig zugesetzte Kalium wird sublimirt. Mischt man den olivenfarbigen Körper mit mehr Kalium und erhitzt ihn in einer eisernen Röhre schnell bis zum Weifsglühen, so erhält man noch mehr Wasserstoffgas und weniger Stickstoffgas; und umgekehrt, wenn der olivenfarbige Körper in einer Röhre von Platin erhitzt wird, wo er sich über eine grofse Oberfläche verbreiten kann, erhält man das Ammoniak beinahe unzerstört wieder, wobei Kalium den Sauerstoff entläfst und sich mit dem Platin zu einer metallischen Legirung verbindet. Ich mufs jedoch hinzufügen, dafs Davy in späteren Schriften selbst auf die Resultate dieser Versuche weniger zu halten scheint, ohne jedoch anzugeben, dafs er sie mit einem veränderten Resultate wiederholt hat.

Es giebt zwei Arten, die Zusammensetzung des Ammoniaks zu betrachten und diese Erscheinungen zu erklären, die ich im Vorhergehenden schon beim Alkali Ammoniak angeführt habe. Wir haben gesehen, dafs die feuerfesten Alkalien gleichen Zersetzungsversuchen in der elektrischen Säule unterworfen, ebenfalls das Quecksilber amalgamiren, dafs dieses Amalgama leicht ist, dafs es krystallisirt, wenn es nur kleine Quantitäten des reducirten Metalls enthält, u. s. w. Die Analogie führt also

geradesweges zu der Erklärung der Erscheinungen bei der Bildung des Ammoniakamalgama, dafs es von einer ähnlichen Reduction abhängt, wobei Sauerstoff auf der positiven Seite eingesogen wird (oder den Wasserstoff in einem Theile Ammoniak oxydirt, welches hier dasselbe ist), und auf der negativen Seite ein Metall mit Quecksilber zum Amalgama sich verbindet. Uebrigens, welche Ansicht man auch über die Natur des Stickstoffs und des Wasserstoffs haben möchte, so mufs jedoch ein jeder, der die Sache consequent betrachtet, die Richtigkeit dieser Folgerung zugeben. Da der Wasserstoff und der Stickstoff nicht, wie wir es im Anfange, da diese Erscheinungen zuerst bekannt wurden, zu vermuthen Ursache zu haben glaubten, dieselben Grundstoffe enthalten; so mufs das mit Quecksilber verbundene Metall zusammengesetzt sein, und hier theilen sich die Erklärungen in zwei entgegengesetzte. 1) Ich habe geglaubt, dafs der mit dem Quecksilber verbundene Körper, das Ammonium, ein von Wasserstoff und dem muthmafslichen Radikal des Stickstoffs, Nitricum, zusammengesetztes Metall sein sollte, und dafs, wenn Ammonium zu Ammoniak oxydirt wird, es sich mit so viel Sauerstoff verbindet, als nöthig wäre, um das Nitricum in Stickstoff zu verwandeln, so dafs, wenn das Alkali durch eine höhere Temperatur zersetzt wird, sich das Nitricum mit dem ganzen Sauerstoffgehalt in Stickstoff verwandelt, und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Diese Vermuthung wird von allen Berechnungen aus der Lehre von den chemischen Proportionen unterstützt, weil diese dieselbe Quantität Sauerstoff im Stickstoff anzeigen, man mag es entweder von der Sättigungscapacität des Ammoniaks als Basis berechnen, oder aus der Sättigungscapacität der Salpetersäure oder der salpetrichten Säure, besonders in ihren basischen Salzen. Ich habe schon im ersten Theil, beim Stickstoff, beim Ammoniak und bei der Salpetersäure, diese Berechnungen erwähnt. — Diese Vorstellungsart hat aber das gegen sich, dafs die angeführten Berechnungen nur Möglichkeiten darstellen, aber keine entscheidende Beweise sind; und bisher ist es auf keine

Weise

Weise gelungen, den Stickstoff zu zersetzen oder Sauerstoff daraus zu ziehen, wenn die im Vorhergehenden angeführten Versuche von Davy als unzuverlässig oder unrichtig angesehen werden.

2) Gay-Lussac und Thénard haben zu zeigen gesucht, dafs wenn das Quecksilber amalgamirt wird, es sich mit Wasserstoffgas und Ammoniakgas verbindet; und sie scheinen damit eine wirkliche Auflösung dieser Gase im flüssigen Metall zu verstehen. Aber ohne das Factum selbst zu bestreiten, dürfte die Vorstellung davon in sofern verändert werden müssen, dafs bei dieser Gelegenheit ein zusammengesetzter metallartiger Körper aus Stickstoff, mit mehr Wasserstoff, wie im Ammoniak, gebildet wird, und dafs der Wasserstoff des durch die elektrische Säule zersetzten Wassers sich auf der negativen Seite mit dem Ammoniak verbindet und das Metall darstellt, von welchem das Quecksilber amalgamirt wird. Diese Vorstellung hat zwar keine, mit der Erklärung von der Reduction der feuerfesten Alkalien in Berührung mit dem Quecksilber, directe Analogie, aber sie wird von den Versuchen mehr unterstützt. Thénard und Gay-Lussac liefsen eine Quantität des Amalgama, das man erhält, wenn Kaliumamalgama Salmiak zersetzt, durch Quecksilber in ein Barometer aufsteigen. Als es in den luftleeren Raum kam, wurde es zersetzt und gab Ammoniakgas mit Wasserstoffgas vermischt, welche sich wie 10 : 4 verhielten. Dieses relative Verhältnifs dürfte indessen nicht richtig sein, weil die 10 Volumtheile Ammoniak 15 Volumtheile Wasserstoffgas enthalten, wovon 4 kein Submultipel ist; aber es kann ein Beobachtungsfehler sein, denn wenn das Verhältnifs wie 10 : 5 ist, so hat das Ammoniak im Metall $\frac{1}{5}$ so viel Wasserstoff aufgenommen, wie es vorher enthielt, und Ammonium wäre zusammengesetzt aus 1 Volumen Stickstoffgas und 4 Volumen Wasserstoffgas. Dieser und noch mehrere Versuche von Thénard und Gay-Lussac, um zu zeigen, dafs das Ammonium Amalgama Ammoniak und Wasserstoff enthält, würden entscheidend sein, wenn nicht, wie wir gesehen haben, die Menge des

Ammoniums im Quecksilber so geringe wäre, dafs eine beinahe unvermeidliche Spur von Feuchtigkeit hinreichend ist, es zum Ammoniak zu oxydiren, wodurch das scheinbare Resultat einer auf einmal sich ereignenden Entbindung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas sich ergeben mufs. Die Versuche mit Kalium in Ammoniakgas werden wahrscheinlich, wenn sie später mit besonderer Rücksicht hierauf erneuert werden können, ohne Zweifel mehr positive Gründe zu dem, was man als die richtigste Erklärung über diesen Gegenstand ansehen mufs, abgeben. Ist die zuletzt angeführte Ansicht die richtigste, so kann 1) Kalium sich mit Stickstoff in dem graphitähnlichen Körper verbinden, aber es *wird dann schwer sein, die Ursache* der grofsen *Entzündbarkeit* des Stickstoffkaliums, wenn es *mit der Luft* in Berührung kommt, einzusehen; 2) in der olivengrünen Masse, mit einem Körper, der aus 1 Theil Stickstoffgas und 2 Theilen Wasserstoffgas besteht; und 3) kann sich 1 *Theil Stickstoffgas mit 4 Theilen Wasserstoffgas verbinden* und das Metall darstellen, womit das Quecksilber in dem Ammonium-Amalgama verbunden ist. — Nachdem ich nun das Unsichere in unseren Kenntnissen hievon dargestellt habe, mufs ich zukünftigen Forschungen ihr weiteres Ausmitteln überlassen.

Schwefel-Ammonium. Nachdem was wir nun gesehen haben, kann das Ammoniak mit noch mehr Wasserstoff Ammonium bilden, und ich habe schon bei den wasserstoffsauren Salzen angeführt, dafs eine Wasserstoffsäure, welche sich mit Ammoniak verbindet, gerade die Menge Wasserstoff enthält, welche zur Metallisation des Ammoniaks erforderlich ist. Daher, wenn Ammoniakgas sich mit Schwefelwasserstoffgas verbindet, können wir den Wasserstoff des letzteren als mit dem Ammoniak zu Ammonium verbunden betrachten, wodurch also ein Schwefelammonium entsteht. Das Ammonium läfst sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden, welche man erhält, indem man die verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit salzsaurem Ammoniak mischt und destillirt. Nur mufs man darauf sehen, die Kalihepar nicht

im Ueberschuſs zuzusetzen, wenn man bestimmte niedrigere Schwefelungsstufen des Ammoniums haben will; denn die überschüssige Hepar schwefelt sich dann im Maximum, und das Ammonium geht, mit einer unbestimmten Menge Schwefel verbunden, über. Bei dieser wechselseitigen Zerlegung des Salmiaks und des Schwefelkaliums, verbindet sich, ganz einfach, das Kalium mit dem Chlor und das Ammonium mit dem Schwefel nach der einen Theorie, oder nach der andern oxydirt sich das Kalium auf Kosten des Krystallwassers des salzsauren Ammoniaks, dessen Wasserstoff genau hinlänglich ist, das Ammoniak in Ammonium zu verwandeln. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Ammoniums, sind alle im Wasser und im Alkohol auflöslich. Man kann einige unter ihnen sogar in wasserfreier Form darstellen. Schwefel wird von Ammoniakgas nicht aufgenommen, weil der metallisirende Wasserstoff fehlt. Läſst man aber Schwefeldämpfe und Ammoniakgas zusammen durch eine glühende Röhre streichen, so wird ein Theil von dem Ammoniak zerlegt, indem ein anderer Theil Ammoniak sich mit dessen Wasserstoff zu Ammonium verbindet. Es entsteht Schwefelammonium, und Stickstoffgas wird entbunden. Läſst man dann die Dämpfe in eine stark erkaltete Vorlage treten, so schieſsen darin groſse gelbe Krystalle von Schwefelammonium an, dessen Schwefelgehalt aber nicht näher bestimmt worden ist. Vermischt man fein gepulverte kaustische (ungelöschte) Kalkerde mit Schwefel und mit Salmiak, und destillirt das Gemenge, so geht eine gelbe Flüssigkeit in die Vorlage über, welche stark in der Luft raucht und ammoniakalisch riecht. Das Rauchen wird nicht durch Anziehung von Feuchtigkeit, wie bei rauchenden Säuren, bedingt, sondern hängt von der Oxydation der flüchtigen Verbindung ab, wodurch Schwefel als Staub niedergeschlagen wird und den sichtbaren Rauch bildet. Daher raucht sie nicht in sauerstoffgasfreien Luftarten. Diese rauchende Verbindung wurde ehemals Beguin's rauchender Geist genannt. Sie enthält nicht das im Maximum geschwefelte Ammonium, welches man bekommt,

wenn man sie mit mehr Schwefel digerirt, wodurch eine ölähnliche Flüssigkeit erzeugt wird, die nicht mehr raucht, vermuthlich weil dieses Schwefelammonium weniger flüchtig ist. Es kann im Wasser nicht ohne Zerlegung aufgelöst werden, wobei sich der neu zugekommene Schwefel wieder abscheidet.

Das erste Schwefelammonium verbindet sich, wie das entsprechende Schwefelkalium, begierig mit elektronegativen geschwefelten Körpern.

Schwefel-Ammoniak mit Schwefel-Wasserstoff (Hydrothion-Ammoniak). Diese Verbindung kann sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege erhalten werden. Wenn man *gleiche Maafse von Schwefelwasserstoffgas* und *Ammoniakgas* mit einander mischt, so condensiren *sie sich* gänzlich und setzen sich, nach Thénards Angabe, auf den Wänden des Gefäfses in Form von dünnen, durchsichtigen, farbenlosen Blättchen ab, welche, wenn man die Flasche zupfropft und bei Seite setzt, oft ihren Platz verändern und sich von einer Seite zur anderen sublimiren, je nachdem das Glas von ungleich warmen Luftzügen berührt wird. In der Luft zieht dieser Körper augenblicklich Feuchtigkeit an und wird gelb, indem er sich zum zweiten Schwefelammonium verändert. Auf dem nassen Wege bereitet man das Hydrothion-Ammoniak gewöhnlich zur chemischen Anwendung, nach den nämlichen Vorschriften, die ich beim Hydrothionkali gegeben habe. Es ist ein vorzüglich gutes Reagens und wird bei chemischen Analysen viel angewendet, wobei man aber darauf sehen mufs, dafs es mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt ist, und dafs es nicht dadurch, dafs man es zu lange in halb gefüllten oder schlecht verstopften Gläsern aufbewahrt, in unterschweflichtsaures Ammoniak übergeht. Sobald es Schwefel abzusetzen angefangen hat, ist es als Reagens ganz untauglich. Dafs es aber eine gelbe Farbe von etwas eingemengtem 2ten Schwefelammonium hat, dessen Bildung beinahe unmöglich verhindert werden kann, ist von keinem schädlichen Einflufs. Es wird auch in der Medicin gebraucht.

Schwefel-Ammoniak mit Schwefel-Kohlenstoff. Das Ammoniak kann sich als Salzbase mit dem Schwefelkohlenstoff verbinden, wenn man diesen mit trockenem Ammoniakgas in Berührung bringt. Die Verbindung geschieht sehr langsam und bildet eine strohgelbe, feste Masse, welche keine Spur von Krystallisation zeigt und in dem Gefäfse, worin sie bereitet worden, sich unverändert sublimiren läfst. Kommt sie mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung, so färbt sie sich sogleich pomeranzengelb, und nach einer Weile citronengelb. Die pomeranzengelbe Farbe gehört der Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammonium, und entsteht, indem auf Kosten des hinzutretenden Wassers Kohlenstoff sich oxydirt und kohlensaures Ammoniak nebst metallischem Ammonium sich bildet, welches sich dann mit dem vom Kohlenstoff verlassenen Schwefel verbindet und den noch unzersetzten Schwefelkohlenstoff aufnimmt. Die zweite Farbenveränderung rührt von der Einwirkung der Luft her, welche den Schwefelkohlenstoff zersetzt und eine neue Quantität kohlensaures Ammoniak und zugleich eine höhere Schwefelungsstufe des Ammoniums hervorbringt. Auch durch Auflösung von Schwefelkohlenstoff in sehr concentrirtem kaustischen Ammoniak, kann man diese Verbindung erhalten. Die Auflösung geschieht langsam, mufs in verschlossenen Gefäfsen geschehen und durch Wärme unterstützt werden.

5. Barium.

Um dieses zu erhalten, bedient man sich des Quecksilbers als negativen Leiters, worauf man die ätzende Erde legt, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist. In diesen Brei führt man einen Platindrath vom positiven Pole ein. Aus den Ursachen, die ich im Vorhergehenden angeführt habe, mufs die elektrische Batterie eine gröfsere Anzahl Scheiben und eine gröfsere Intensität haben, weil sonst nur das Wasser zersetzt wird. Das erhaltene Amalgam wird in gläsernen Gefäfsen destillirt, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Das Quecksilber

verflüchtigt sich und das Barium bleibt, obgleich nicht ganz vom Quecksilber befreit, zurück. Man darf dabei die Hitze nicht bis zum Glühen treiben, weil dann das Glas reducirt wird. Man kann auch ohne Hülfe der Elektricität das Metall erhalten, wenn die ätzende Erde in einer eisernen Röhre geglüht, und Kalium in Dampfgestalt dadurch geleitet wird. Man erhält dann ein Gemenge von Barium mit seinem Suboxyde und dem Suboxyd des Kaliums. Das Metall wird mit Quecksilber ausgezogen, und dieses scheidet man wieder durch Destillation ab. Das Barium ist dem Silber ähnlich, sinkt sowohl im Wasser als in concentrirter Schwefelsäure nieder, oxydirt sich im Wasser mit Heftigkeit, entbindet Wasserstoffgas und wird in Baryterde verwandelt. In der Luft überzieht es sich allmählig mit einer Haut von Erde. Es schmilzt noch vor dem Glühen, und reducirt das Glas im Glühen, ohne verflüchtigt zu werden. Es läfst sich ein wenig platt schlagen, und scheint also nicht ganz ungeschmeidig zu sein. Barium hat zwei bekannte Oxydationsstufen, nämlich:

a) Die Baryterde, welche man rein erhält, sowohl wenn das Metall in trockener Luft oxydirt, als wenn salpetersaurer Baryt in einer Retorte von ächtem Porzellan gebrannt wird.

b) Das Superoxyd, wird erhalten, wenn man das Metall in Sauerstoffgas verbrennt, oder wenn ätzende Baryterde in einer Porzellan-Röhre, durch welche man Sauerstoffgas leitet, geglüht wird. Das Gas wird davon gänzlich absorbirt, und wenn Sauerstoffgas aus dem offenen Ende der Röhre herausströmt, so ist die Erde beinahe schon superoxydirt. Man setzt jedoch die Operation noch eine Weile fort, um die Baryterde völlig mit Sauerstoff zu sättigen. Man mufs das Sauerstoffgas über Kalihydrat leiten, um es von Kohlensäure und Wasser zu befreien, welche beide das Superoxyd zersetzen. Das erhaltene Superoxyd hat eine schmutzig-graue Farbe. Zu Pulver gebracht und mit Wasser vermischt, zerfällt es, ohne die geringste Entwickelung von Wärme, zum feinsten Pulver. Dieses Pulver ist das Hydrat des Superoxyds. Durch seine

Eigenschaft, sich mit Wasser verbinden zu können, haben wir durch dieses Superoxyd das Superoxyd des Wasserstoffs kennen gelernt. Denn wenn eine verdünnte Säure, z. B. Salzsäure, mit dem Hydrat des Superoxyds vermengt wird, so verbindet sich die Erde mit der Säure; das Wasser aber und der Sauerstoff, die zugleich abgeschieden werden, bilden die neue Verbindung. Uebergiefst man das Hydrat des Oxyds mit einer Auflösung von gewissen Metallsalzen, z. B. salzsaurem Manganoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd oder Nickeloxyd, so verbindet sich die Baryterde mit der Säure, und das Metalloxyd wird superoxydirt. Man kann das Barytsuperoxyd glühen, ohne dafs es zersetzt wird; aber bei einer sehr hohen Temperatur verliert es in offenen Gefäfsen einen Theil seines Sauerstoffs. Sein Hydrat hingegen wird von kochendem Wasser zersetzt; es kann weder durch Wärme, noch unter der Luftpumpe getrocknet werden. Man erhält das Hydrat des Superoxyds in krystallinischen, seidenartigen Schuppen, wenn man in Barytwasser eine Auflösung vom Superoxyd des Wasserstoffs eingiefst. Durch die Leichtigkeit, womit dieses Hydrat in Erde zersetzt wird, hat es alkalischen Geschmack und reagirt alkalisch auf Pflanzenfarben. Dieses und die Superoxyde der folgenden Erden, sind von Thénard entdeckt, und er fand, dafs Barium in jenem mit doppelt so viel Sauerstoff verbunden ist, als in der Baryterde.

Schwefel-Barium kann auf mehrerlei Weise erhalten werden. *a)* Man glühet kaustische Baryterde in einer gläsernen Röhre, und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre, so lange noch Wasser gebildet wird, oder auch Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, so lange diese von der Erde absorbirt werden. Die heifse Erde wird, indem sie von den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs berührt wird, glühend, und fährt fort zu glühen, so lange noch etwas davon unzersetzt ist. Mit dem Schwefelwasserstoff bekommt man reines, erstes Schwefelbarium; mit dem Schwefelkohlenstoff aber ein Gemenge von diesem mit kohlensaurer Baryterde. *b)* Man mischt Schwefel mit

kaustischer Baryterde und erhitzt die Mischung zum Glühen in einer Retorte, und *c)* man mischt geschlämmte schwefelsaure Baryterde mit Kohlenpulver und glüht die Mischung in einem bedeckten Tiegel. Das so gewonnene Schwefelbarium löst sich in kochendem Wasser auf und schiefst aus der gesättigten Auflösung in weifsen Krystallen an. Diese sind das erste Schwefelbarium. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Bariums sind noch nicht studirt worden. Kocht man das erste Schwefelbarium mit mehr Schwefel, so wird dieser aufgelöst und man erhält Schwefelbarium in Maximum, das mit dem 7ten Schwefelkalium proportional ist. Auch Barythydrat, mit Schwefel gekocht, bringt diese Verbindung hervor; sie enthält aber dann zugleich unterschweflichtsaure Baryterde aufgelöst.

Schwefelsaure Baryterde mit Tragantschleim zu einem steifen Teige gemacht, dann getrocknet und zwischen Kohlen geglüht, giebt den *phosphorus Bononiensis*, der, in einem hermetisch verschlossenen Glase verwahrt, wenn er dem Tageslicht ausgesetzt war, eine Weile im Dunkeln mit einem gelblichen Scheine leuchtet. (Vergl. I. Th. S. 12.)

Phosphorbarium wird erhalten, wenn kaustische Baryterde in einem langhalsigen Glaskolben geglüht und Phosphor auf die glühende Erde geworfen wird. Es bildet sich phosphorsaure Baryterde und Phosphorbarium, die Masse schmilzt und nimmt nach dem Erkalten eine braune Farbe und metallischen Glanz an. Zu starke Hitze zerlegt wieder das Phosphorbarium, der Phosphor verfliegt und die Baryterde bleibt zurück. Das Phosphorbarium zerlegt sich in Wasser und bildet unterphosphorichtsaure Baryterde, indem Phosphorwasserstoffgas in Maximum entbunden wird.

6. Strontium.

Es ist dem vorhergehenden ähnlich und wird auf dieselbe Art wie dieses bereitet. Es sinkt in Wasser und in Schwefelsäure nieder. Strontium hat zwei bekannte Oxyde: *a)* Die Erde, deren Beschreibung sich schon im ersten Theile dieses Lehrbuchs findet.

b) Das Superoxyd. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses auf dem trockenen Wege erhalten werden kann. Sein Hydrat wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn Strontianwasser mit dem Superoxyd des Wasserstoffs gemischt wird. Die Verhältnisse dieses Superoxyds sind denjenigen des Hydrats vom Barytsuperoxyde gleich, aber es kann im luftleeren Raum besser getrocknet werden, obgleich nicht ohne etwas Sauerstoff zu verlieren. Strontium nimmt darin doppelt so viel Sauerstoff wie in der Erde auf.

Schwefelstrontium wird ebenso erhalten wie das Schwefelbarium. Das erste Schwefelstrontium leuchtet, wenn es dem Tageslichte ausgesetzt war und ins Dunkele gebracht wird, mit einem röthlichen Schein. Wenn man Strontianerdehydrat mit Schwefel und Wasser kocht, und die mit Schwefel noch nicht völlig gesättigte Auflösung erkalten läfst, so setzen sich daraus, nach Gay-Lussac, gelbe, prismatische Krystalle ab, welche das zweite Schwefelstrontium sind.

7. Calcium.

Es wird wie Barium bereitet, ist silberweifs und zündet sich in der Luft leicht an, wobei es zu Kalkerde verbrennt. Das Amalgam bekleidet sich in der Luft augenblicklich mit einer schwarzen Rinde von Kalkerde und Quecksilberoxydul. Ein sehr concentrirtes Amalgam fliefst nur langsam, wie Platinamalgam, und überzieht sich in der Luft mit einer so dicken schwarzen Rinde, dafs die Masse fest wird. Das durch Destillation vom gröfseren Theil des Quecksilbers befreite Amalgam ist fest, hart und wird in der Luft mit einer weifsen Kalkrinde überzogen. Das Calcium hat zwei bekannte Oxydationsstufen:

a) Die Erde, die im ersten Theile bereits beschrieben ist.

b) Das Superoxyd. Ob dieses auf dem trockenen Wege erhalten werden kann, ist unbekannt. Man erhält das Hydrat des Superoxyds, wenn in eine Auflösung vom Superoxyd des Wasserstoffs, Kalkwasser in kleinen Por-

tionen getröpfelt wird, wobei nach einigen Augenblikken sich glänzende, kleine Schuppen abscheiden. Wird viel Kalkwasser auf einmal zugesetzt, so schlägt es sich in Form eines weifsen Pulvers nieder. Es wird von selbst zersetzt, wenn es unter Wasser gelassen wird, und diese Zersetzung wird sehr befördert, wenn man es erwärmt. Beim Trocknen im luftleeren Raume wird es gröfstentheils zersetzt. Das Calcium ist darin mit doppelt so viel Sauerstoff, wie in der Kalkerde, verbunden.

Schwefelcalcium. Dieses wird ebenso gewonnen wie das Schwefelbarium. Auf trockenem Wege erhält man nur das erste Schwefelcalcium. Es ist ein weifser, ins Röthliche ziehender Körper, der in Wasser sehr wenig auflöslich ist, und auch von demselben gar nicht verändert wird, wenn er auch sehr lange darunter aufbewahrt wird. Die Auflösung in Wasser ist farbenlos, schmeckt hepatisch und zugleich alkalisch. Im luftleeren Raum abgedampft, bleibt das Schwefelcalcium in weifsen Krystallen auf den Wänden des Gefäfses zurück. Das erste Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln wie das Schwefelbarium. Es wurde daher vormals Canton's Phosphor genannt.

Wird kaustische Kalkerde mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die noch nicht mit Schwefel ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, gelbe Krystalle daraus ab. Diese machen, nach Herschels Versuchen, das zweite Schwefelcalcium aus. Das Schwefelcalcium ist, nach Herschels Analyse, in diesen Krystallen mit 43,45 pC. Krystallwasser verbunden, dessen Sauerstoff 3mal so viel beträgt, als erforderlich wäre, mit dem Calcium Kalkerde hervorzubringen. Es erfordert 400 Theile Wasser zu seiner Auflösung bei + 16°, löst sich aber in weniger kochendheifsem Wasser auf. Man bekommt, nach Herschel, eine gröfsere Ausbeute von Krystallen, wenn man die Flüssigkeit in Berührung mit dem Ueberschufs von Kalkerde und Schwefel erkalten läfst.

Wird kaustische Kalkerde, oder lieber das erste

Schwefelcalcium mit Wasser und Schwefel gekocht, so löst es den Schwefel auf, bis dafs das Calcium 5 mal so viel Schwefel als in der ersten Schwefelungsstufe aufgenommen hat. Es stellt dann das Schwefelcalcium in Maximum dar. Wenn man sich der kaustischen Kalkerde bedient, so enthält die Auflösung aufserdem einen Antheil des zweiten Schwefelcalciums nebst unterschweflichtsaurer Kalkerde. Man bedient sich dieser Auflösung bei den Bleichereien, da sie wohlfeiler als die Pottaschenlauge ist.

Schwefelcalcium mit Schwefelwasserstoff (Hydrothionkalk) wird erhalten, wenn man eine Mischung von Kalkhydrat und Wasser mit Schwefelwasserstoffgas ganz sättigt. Wird das Gefäfs verschlossen und dann gelinde erhitzt, so setzt sich die neue Verbindung während des Erkaltens in kleinen, würfelichten, durchsichtigen Krystallen ab. Sie werden in der Luft gelb, dann grün, und zerfallen endlich zu Gyps und Schwefel. Durch Kochen der Auflösung werden sie zersetzt, indem der Schwefelwasserstoff entweicht.

Schwefelcalcium mit Schwefelkohlenstoff wird erhalten, wenn das erste Schwefelcalcium mit Wasser und Schwefelkohlenstoff digerirt wird. Die Auflösung ist tief orangegelb, sonst aber nicht weiter untersucht.

Phosphor-Calcium. Wenn man auf dunkelrothglühende Kalkerde Phosphor in kleinen Stücken hinzubringt, so erhält man eine Mischung von phosphorsaurer Kalkerde und Phosphorcalcium. Die Erde schwillt auf und wird chocoladebraun; man setzt einen Ueberschufs von Phosphor zu, welchen man bei einer gelinden Hitze abdestillirt. Wenn die Hitze zu hoch steigt, so ändern sich die Verwandtschaften. Der Phosphor entweicht und nur die Kalkerde bleibt zurück. Das Phosphorcalcium zersetzt das Wasser mit grofser Leichtigkeit und entbindet Phosphorwasserstoffgas. Man mufs es nicht mit nassen Händen berühren, denn es entzündet sich dann leicht und und brennt. Mit Salzsäure übergossen, giebt es Phosphorwasserstoff in grofser Menge und stellt die leichteste Methode dar, sich grofse Quantitäten dieses Gases zu verschaffen.

8. Magnesium.

Dieses wird durch die Einwirkung der Elektricität in Verbindung mit Quecksilber erhalten; man muſs, um es zu bekommen, ein Gemenge von einem Talksalze mit kaustischer Talkerde bereiten, weil diese mit dem Wasser, womit sie ausgerührt wird, für sich beinahe ganz unauflöslich ist. Magnesium kann weit schwerer als die vorigen von Quecksilber befreit werden, weil es das Glas zu reduciren anfängt, ehe noch alles Quecksilber verjagt worden ist. Das quecksilberhaltige Metall sinkt im Wasser und oxydirt sich auf Kosten desselben zu Talkerde. Diese Oxydation geht jedoch nur langsam vor sich, weil die Erde in Wasser unauflöslich ist; aber sie wird durch einen Zusatz von Säure beschleunigt. Auch in der Luft zerfällt es schnell zu einem weiſsen Pulver, und dieses ist Talkerde, welche das einzige Oxyd des Magnesiums ausmacht, das wir kennen.

Schwefelmagnesium ist sehr wenig bekannt. Durch Schmelzen des Schwefels mit kaustischer Magnesia bekommt man es nicht, denn der Schwefel geht bei der zu seiner Verflüchtigung nöthigen Hitze fort und die Talkerde bleibt rein zurück. Kocht man kaustische Talkerde mit Wasser und Schwefel, so löst sich nach und nach etwas Schwefelmagnesium auf, die Auflösug geschieht aber nur mit Schwierigkeit und in kleiner Menge. Durch Vermischung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit Auflösungen von anderen Schwefelmetallen, z. B. von Schwefelbarium, bekommt man Auflösungen von Schwefelmagnesium, indem das Barium sich mit dem Sauerstoff und der Schwefelsäure der Talkerde verbindet und zu Boden fällt. Auch die Verbindungen von Schwefelmagnesium mit Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff sind nicht untersucht worden. Man weiſs nur, daſs sie existiren.

9. Aluminium.

Davy versuchte auf sehr verschiedenen Wegen, beinahe vergebens, dieses Metall in isolirter Form zu er-

halten, aber diese Versuche waren auf jeden Fall hinreichend zu zeigen, daſs diese Erde wirklich reducirt werden kann. Er schmolz ein Gemenge von Thonerde mit Kali in einem Platinatiegel, welcher während des Schmelzens mit dem positiven Pol der elektrischen Säule verbunden wurde, während ein dicker Platinadrath vom negativen Pol in die geschmolzene Masse mit eingeführt ward. Es entstand sogleich ein Auſbrausen, und vom Drathe schieden sich Metallflitter, die sich entzündeten und brannten. Es fand sich, als dieser Drath aus der flieſsenden Masse herausgenommen und rein gemacht wurde, daſs er einen glänzenden, metallischen Ueberzug hatte, welcher an der Luft eine weiſse Farbe annahm, und sich in Wasser vom Drath ablöste, und eine Auflösung von Thonerde in Kali gab. Er erhielt dasselbe Resultat, wenn ein Amalgam von 1 Theil Quecksilber mit 3 Theilen Kalium unter Naphtha mit feuchtem Thonerdehydrat in Berührung gesetzt wurde, und das Amalgam mit dem negativen, die Erde aber mit dem positiven Pol der Säule verbunden ward.

Als er Dämpfe von Kalium durch glühende Thonerde gehen lieſs, erhielt er eine feste Masse, worin graue, metallische Flecken eingesprengt waren, welche nicht abgeschieden werden konnten, aber welche, mit Wasser behandelt, Wasserstoffgas entwickelten und in Thonerde verwandelt wurden, und die Davy als das metallische Radikal der Thonerde ansah.

Neulich hat Faraday das Aluminium durch Eisen und Kohle reducirt, und dadurch eine Legirung von Aluminium mit Eisen hervorgebracht, von welcher weiter unten beim Eisen die Rede sein wird.

10. Beryllium, 11. Yttrium und 12. Zirkonium,

verhielten sich wie das Aluminium in den Reductionsversuchen, welche Davy mit Beryllerde, Yttererde und Zirkonerde auf die nämliche Weise, wie mit der Thonerde, anstellte.

Die Verbindungen der Radikale der eigentlichen Erden mit Schwefel und Phosphor, sind nicht untersucht.

II. Die Radikale der Metalloxyde.

A. Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden; elektronegative Metalle.

1. Selenium.

Dieser Mineralkörper wurde im Jahre 1817 auf folgende Weise entdeckt: Ich untersuchte, in Gesellschaft des Herrn Gottlieb Gahn, die Methode, deren man sich zur Bereitung der Schwefelsäure in Gripsholm bedient. Wir fanden in der Schwefelsäure einen theils rothen, theils hellbraunen Bodensatz, welcher, bei einer Prüfung vor dem Löthrohre, wie verfaulter Rettig roch und ein Bleikorn zurückliefs. Dieser Geruch ist von Klaproth als ein Zeichen der Gegenwart des Tellurs angegeben worden. Herr Gahn bemerkte dabei, dafs er bei den Rostgruben in Fahlun, wovon der zur Bereitung der Säure angewandte Schwefel gesammelt war, oft einen Geruch von Tellur bemerkt hatte. Die Neugierde, ein so seltenes Metall in diesem braunen Sedimente zu finden, gab die Veranlassung zu einer Untersuchung desselben, die ich blofs defswegen anstellte, um das Tellur abzuscheiden, aber wobei kein Tellur darin entdeckt werden konnte.

Ich liefs dann alles einsammeln, was sich bei der Bereitung der Schwefelsäure, während eines fortwährenden Brennens des Fahluner Schwefels, in einigen Monaten gebildet hatte, und nachdem ich eine gröfsere Quantität davon erhalten, unterwarf ich diese einer ausführlichen Untersuchung, wobei ich fand, dafs sie einen vorher unbekannten Mineralkörper enthielt, welcher in seinem Verhalten dem Tellur sehr ähnelt. Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selenium, vom griechischen Worte Selene, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist.