



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



*Am. m. 1771*

*1771*









LEHRBUCH

DER

C H E M I E.

---



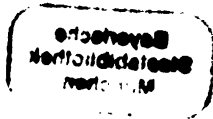
# LEHRBUCH

DER

# C H E M I E

VON

DR. FRIEDRICH KOEHLER,  
PROFESSOR AN DER GEWERBESCHULE IN BERLIN.



SIEBENTE, VÖLLIG UMGEARBEITETE AUSGABE.

---

BERLIN, 1854.

VERLAG VON G. W. F. MÜLLER.

BIBLIOTHECA  
REGIA  
MONACENSIS.

**Bayrische  
Staatsbibliothek  
München**

## Vorrede.

---

Das in sechs Ausgaben erschienene Buch „Die Chemie in technischer Beziehung“ wird in derselben Weise nicht wieder neu aufgelegt werden, sondern an die Stelle der siebenten Ausgabe treten zwei neue, aus dem alten hervorgegangene Werke, deren eines das vorliegende Lehrbuch ist. Wie sein Titel ankündigt, soll es als Compendium bei dem wissenschaftlichen Unterrichte in der Chemie dienen; es ist daher im Allgemeinen die als zweckmässig anerkannte Einrichtung der vorigen Ausgaben beibehalten, und ebenso wie früher die Beschreibung aller Versuche fortgelassen worden, deren Anstellung am passenden Orte lediglich dem Vortragenden überlassen bleibt. Eine Vergleichung des Inhalts dieses Buches mit den frühern, namentlich mit der sechsten Auflage, wird ergeben, dass der anorganischen Chemie eine nicht unansehnliche Erweiterung zu Theil geworden ist, obgleich die den technischen Abschnitten in den frühern Ausgaben gewidmete Ausdehnung wesentlich reducirt wurde. Es hat dies seine Ursache in der ausführlicheren Betrachtung mancher in den vorigen Auflagen nur angedeuteten Gegenstände, deren nähere Berücksichtigung in einem Buche, das einem wissenschaftlichen Unterrichte zu Grunde gelegt werden soll, nicht wohl vermisst werden darf. Dass dagegen der Umfang der zweiten Abtheilung, der organischen Chemie, geschmälert worden, und scheinbar gegen den ersten Theil zurückgeblieben ist, hat einmal seinen Grund in dem Umstande, dass auf den meisten Lehranstalten in den chemischen Vorträgen der anorganischen Chemie, als dem sicherer begründeten Theile dieser Wissenschaft, die meiste Zeit gewidmet wird, dann aber auch darin, dass die in den früheren Ausgaben einen



bedeutenden Raum in Anspruch nehmenden technischen Abschnitte dem Standpunkte dieses Buches gemäss durch wenige andeutende Worte ersetzt sind. Bei näherer Vergleichung wird sich zeigen, dass trotz dieses geringeren Umfanges der Inhalt eher reicher, als ärmer geworden ist. Die im Gebiete der organischen Chemie noch schwankenden Ansichten über die chemische Constitution so vieler Verbindungen machte es nöthig, eine consequente, auf viele Hindernisse stossende Classification zu vermeiden, und dem altherkömmlichen Verfahren, die organischen Verbindungen in eine Anzahl von Familien zu ordnen, auch hier wieder den Vorzug einzuräumen. Es wird indessen auch bei dieser Anordnung immerhin dem Lehrer möglich werden, dem Zuhörer ein wissenschaftliches Bild von dem gegenwärtigen Zustande der organischen Chemie beizubringen. Dass mit den chemisch dunkelsten Körpern der Anfang gemacht wurde, ist dadurch motivirt, dass diese, die Proteinstoffe nämlich, bei so vielen chemischen Umwandlungen wesentlich betheilig sind; die aus ihnen hervorgehenden Zersetzungsproducte, die geeignet sind, einiges Licht auf ihre nähere Zusammensetzung zu werfen, erscheinen freilich erst viel weiter hinten, wesshalb es, wie auch an vielen andern Stellen der organischen und anorganischen Chemie zweckmässig, ja nothwendig ist, von Zeit zu Zeit Rückblicke auf das Frühere zu thun, wie sie denn kein erfahrener Lehrer unterlassen wird.

Hinsichtlich des anderen Werkes, das ebenfalls als eine neue Ausgabe der „Chemie in technischer Beziehung“ angesehen werden kann, mag hier nur bemerkt werden, dass dasselbe, dem vorliegenden, sich anschliessend auf anzustellende Versuche und die Ausführung der chemischen Lehren in der Technik näher eingehen und zur besseren Veranschaulichung Original-Holzschnitte der wichtigeren Geräte und Vorkehrungen erhalten wird. Es wird daher als eine Ergänzung des vorliegenden Lehrbuchs eben sowohl, als ein zur Selbstbelehrung dienendes Werk benutzt werden können.

Berlin, im September 1854.

**Koehler.**

# Inhaltsverzeichnis.

- Einleitung** 1.  
Die physikal. Eigenschaften der Grundstoffe und Verbindungen 2.  
1. Der Aggregatzustand 2.  
2. Die selbstständige Form 3.  
3. Die Cohäsionsverhältn. 4.  
4. Das specif. Gewicht 5.  
5. Lichteigenschaften 7.  
6. Wärmeerscheinungen 8.  
7. Elektrizitätserschein. 12.  
8. Magnet. Erschein. 28.  
Die chemischen Eigenschaften der Grundstoffe und Verbindungen 32.  
Alphabetische Tabelle der Mischungsgew. der Grundstoffe 36.  
Elektrochem. Reihenfolge d. Grundstoffe 46.  
Die atmosphär. Luft 47.  
Das Wasser 50.  
Die anorgan. Chemie 58.  
I. Die nichtmetallischen Grundstoffe und ihre Verbindungen 58.  
1. Die permanenten Gase 58.  
Der Sauerstoff 58.  
Der Wasserstoff 62.  
Der Stickstoff 66.  
2. Die festen Nichtmetalle 75.  
Der Kohlenstoff 75.  
Die Verbrennung 88.  
Der Schwefel 93.  
Das Selen 105.  
Der Phosphor 106.  
Das Bor 114.  
Der Kiesel 116.  
3. Die Salzbildner 118.  
Das Chlor 119.  
Das Brom 129.  
Das Jod 132.  
Das Fluor 138.  
Das Cyan 140.  
Das Rhodan 145.  
Das Xanthan 145.  
Das Mellan 146.  
Das Nitroprussian 147.  
II. Die metallischen Grundstoffe und ihre Verbindungen 148.  
A. Die Leichtmetalle 155.  
1. Die Alkalimetalle 156.  
Das Kalium 156.  
Das Natrium 171.  
Das Lithium 182.  
Das Ammonium 183.  
2. Die alkalischen Erdmetalle 188.  
Das Baryum 188.  
Das Strontium 190.  
Das Calcium 192.  
Das Magnesium 199.  
3. Die Erdmetalle 202.  
Das Aluminium 202.  
Das Beryllium 211.  
Das Yttrium 212.  
Das Erbium 212.  
Das Terbium 212.  
Das Zirkonium 212.  
Das Thorium 212.  
B. Die Schwermetalle 213.  
1. Wasser zersetz. Schwermetalle 214.  
Das Lanthan 214.  
Das Didym 214.  
Das Cer 214.  
Das Mangan 215.  
Das Eisen 218.  
Das Uran 238.  
Das Chrom 240.  
Das Kobalt 246.  
Das Nickel 249.  
Das Zink 253.  
Das Cadmium 256.  
Das Zinn 257.  
2. Wasser nicht zersetzende Schwermetalle 262.  
a. Basen gebende Schwermetalle 262.  
Das Blei 262.  
Das Wismuth 268.  
Das Kupfer 270.  
Das Quecksilber 278.  
Das Silber 284.  
Das Gold 293.  
Das Platin 298.  
Das Palladium 302.  
Das Iridium 304.  
Das Ruthenium 307.  
Das Rhodium 308.  
b. Säuren gebende Schwermetalle 309.  
Das Osmium 309.  
Das Titan 311.  
Das Tantal 313.  
Das Niobium 313.  
Das Pelopium 313.  
Das Wolfram 315.  
Das Molybdän 317.  
Das Vanadin 320.  
Das Antimon 322.  
Das Arsenik 327.  
Das Tellur 332.

- Die organische Chemie 336.**
- I. Die Proteinstoffe 348.**  
 Das Pflanzenalbumin 345.  
 Der Pflanzenleim 345.  
 Das Pflanzenfibrin 345.  
 Das Pflanzencasein 345.  
 Das Diastas 346.  
 Das Emulsin 346.  
 Das Myrosin 346.  
 Die Hefe 346.  
 Das Thieralbumin 346.  
 Das Eieralbumin 346.  
 Das Blutalbumin 347.  
 Das Globulin 347.  
 Das Hämatin 347.  
 Das Thierfibrin 348.  
 Das Blutfibrin 348.  
 Das Fleischfibrin 348.  
 Das Thiercasein 348.  
 Der Speichelstoff 349.  
 D. Bauchspeichelstoff 349.  
 Das Pepsin 349.  
 Der Schleimstoff 349.  
 Die Harnsubstanz 350.  
 Das Blut 351.  
 Die Milch 352.  
 Das Fleisch 354.  
 Die Leimsubstanzen 354.  
 Die Haut 354.  
 Die Knochen 355.  
 Das Glutin 356.  
 Das Chondrin 357.  
 Die Zersetzungen der Protein- u. Leimsubst. 357.
- II. Die Kohlenhydrate 358.**  
 1. Die Cellulose 360.  
 2. Die Stärke 362.  
 a. Die gem. Stärke 362.  
 b. D. Flechtenstärke 363.  
 c. Das Inulin 363.  
 d. Das Paramylum 363.  
 3. Das Dextrin 363.  
 4. Das Gummi 364.  
 a. Das Arabin 364.  
 b. D. Pflanzenschl. 364.  
 5. Der Zucker 365.  
 a. D. Fruchtzucker 365.  
 b. D. Krümelzucker 365.  
 c. D. Rohrzucker 366.  
 d. Der Milchzucker 367.  
 6. Der Inosit 367.  
 Veränderungen d. Kohlenhydrate 368.
- Die Huminkörper 368.  
 Die Braunkohlen 368.  
 Die Steinkohlen 368.  
 Die Gährung 369.  
 Der Wein 370.  
 Das Bier 371.  
 Der Branntwein 371.  
 D. trockne Destillat. 373.
- III. Die Fette 374.**  
 1. Trocknende Oele 376.  
 2. Nichttrockn. Oele 376.  
 3. Butterarten 377.  
 4. Talgarten 377.  
 5. Wachsarten 377.  
 6. Wallrath 378.  
 7. Cholesterin 378.  
 D. Seifenbildungsproc. 378.  
 Glycerin 379.  
 Aethyl 379.  
 Cerotin 379.  
 Melissin 379.
- IV. Die flüchtigen Oele 381.**  
 1. Die sauerstoffr. flüchtigen Oele 382.  
 a. flüssige 382.  
 b. feste 385.  
 2. Die sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele 387.  
 a. flüssige 387.  
 b. feste 390.  
 3. Die schwefelhalt. flüchtigen Oele 391.
- V. Die Harze 392.**  
 1. Balsame 393.  
 2. Hartharze 394.  
 3. Gummiharze 397.
- VI. Das Kautschuk 397.**
- VII. Die Extractivstoffe 398.**  
 1. Gerbsäuren 398.  
 2. Glucoside 400.  
 3. Flechtenstoffe 403.  
 4. Bitterstoffe 405.  
 5. Süsstoffe 406.
- VIII. Die Farbstoffe 407.**  
 Die Färberei und d. Zeugdruck 413.
- IX. Die organischen Säuren 414.**  
 1. Org. Säuren d. Pflanzenkörpers 414.  
 2. Org. Säuren des Thierkörpers 419.  
 3. Benzoësäure u. ihre Homologen 422.
4. Zuckersäure u. ihre Isomeren 425.  
 5. Die Säuren der Formel  $C^{2n} H^{2n} O^4$  427.  
 6. Die Säuren der Formel  $C^{2n} H^{2n-4} O^8$  437.  
 7. Die übr. Fettsäuren 438.
- X. D. amidähn. Verbindgn. 439.**  
 1. Die Amide 440.  
 a. Amide einbasischer Säuren 441.  
 b. Amide zweibasischer Säuren 442.  
 c. Hydramide 442.  
 2. Die Amidsäuren 443.  
 3. Die Nitrile 444.  
 4. Die Imide 445.
- XI. Die Alkohole 446.**  
 1. Der Weinalkohol 446.  
 2. Der Holzalkohol 454.  
 3. D. Propionalkohol 457.  
 4. Der Butylalkohol 457.  
 5. Der Amylalkohol 457.  
 6. D. Capronalkohol 459.  
 7. Der Caprylalkohol 459.  
 8. Das Aethyl 460.  
 9. Das Cerotin 460.  
 10. Das Melissin 461.  
 11. D. Benzoëalkohol 461.  
 12. Das Styron 461.  
 13. Das Glycerin 461.
- XII. Die organ. Basen 463.**  
**A. Stickstofffreie Basen 464.**  
**B. Stickstoffhalt. Basen 468.**  
 a. Sauerstofffreie Basen 468.  
 1. Ammoniakbasen 468.  
 a. Amidbasen 469.  
 β. Imidbasen 472.  
 γ. Nitrilbasen 472.  
 2. D. übr. flücht. Basen 473.  
 3. Nichtflücht. Basen 475.  
 b. Sauerstoffhalt. Basen 476.  
 1. Ammoniumoxydbasen 476.  
 2. Die übrigen sauerstoffhaltigen Basen 478.  
 c. Schwefelhaltige Basen 493.  
 Tabelle der neuern Aequivalente 494.  
 Chemische Aufgaben 495.

## Einleitung.

---

Wenn unter gewissen Bedingungen verschiedenartige Körper zusammenkommen: so bemerkt man häufig, dass dieselben in ihren Eigenschaften sich gänzlich ändern; man erkennt bei näherer Untersuchung als Grund dieser Umwandlung, dass die Bestandtheile jener Körper sich unter einander verbünden und neue Körper mit veränderter Mischung und deshalb veränderten Eigenschaften gebildet haben. Man nennt alle solche Veränderungen in der Mischung der Körper chemische Prozesse, und zwar natürliche, wenn das Zusammenkommen der Körper durch die Natur, und künstliche, wenn es durch den menschlichen Willen veranlasst wird. Die Betrachtung und Erläuterung aller chemischen Prozesse ist die Aufgabe der Chemie.

Zur Erklärung eines chemischen Processes ist zuerst erforderlich, dass man die Bestandtheile der dabei thätigen Körper genau kenne. Die Chemie hat daher zu lehren, wie man die Körper in ihre Bestandtheile zu zerlegen (zu analysiren) habe, wodurch man denn auch das Quantitätsverhältniss der letztern in den Körpern finden kann (qualitative und quantitative Analyse). Durch fortgesetzte Analyse der Bestandtheile eines Körpers gelangt man, wenn eine weitere Zerlegung nicht mehr möglich ist, zu den Grundstoffen oder Elementen, von denen bis jetzt 62 aus der Gesamtheit aller Körper dargestellt worden sind. Die Unterscheidung der Grundstoffe von einander gründet sich, wie die der Naturkörper in der Naturgeschichte, hauptsächlich auf Angabe ihrer physikalischen Eigenschaften.

Mehr aber wie die Kenntniss der physikalischen Eigenschaften der Grundstoffe ist die der chemischen zur Erklärung eines chemischen Processes nöthig. Die chemischen Eigenschaften eines Grundstoffes erkennen wir aus der Untersuchung der Vereinigungen (Synthesen), die derselbe mit andern Grundstoffen eingehen kann (chemische Verbindungen).

Jeder chemische Process ist entweder analytisch, oder synthetisch, oder beides zugleich (gemischt); da nun die letztere Art, bei der eine Analyse durch eine Synthese bewerkstelligt wird, die häufigste ist: so muss zur Erklärung des chemischen Processes die Kenntniss der Synthesen der der Analysen und die Kenntniss der Grundstoffe wiederum der der Synthesen vorausgehen.

Die Bedingungen, unter denen die chemischen Prozesse vor sich gehen, sind von Kräften abhängig, deren Betrachtung dem Gebiete der Physik und Physiologie anheimfällt; Prozesse, die unter dem Einflusse der in der Physik betrachteten Naturkräfte stattfinden, nennt man **anorganische**, dagegen solche, die der Einwirkung der in der Physiologie betrachteten Lebenskraft unterworfen sind, **organische**. Die aus diesen beiden Arten chemischer Prozesse hervorgehenden Producte werden deshalb auch **anorganische und organische Verbindungen** genannt.

Für die Kenntniss der anorganisch-chemischen Prozesse ist demnach ebensowohl die Physik, wie für die der organisch-chemischen die Physiologie Hilfswissenschaft.

Zunächst folgt hier eine kurze Erläuterung der zur Unterscheidung der Grundstoffe und chemischen Verbindungen unentbehrlichsten physikalischen Eigenschaften.

## Die physikalischen Eigenschaften der Grundstoffe und Verbindungen.

1. Der Aggregatzustand oder der Zustand der Verschiebbarkeit der Theilchen eines Körpers. Je nach dem Grade der Kraft, womit die Theilchen eines Körpers an einander hängen, unterscheidet man den festen, den flüssigen und den luftartigen Aggregatzustand desselben. Beim festen Körper verschieben und trennen sich die Theilchen in Folge eines von aussen ausgeübten Drucks; beim flüssigen geschieht dies schon beim Ausgiessen aus einem Gefässe ins andere durch die Schwere, und beim luftartigen Körper durch die in demselben vorhandene Spannkraft (Tension), in Folge welcher seine Theilchen sich fortwährend abstossen und nur durch von aussen wirkenden Druck zusammengehalten werden können.

Die Ursache des verschiedenen Aggregatzustandes eines Körpers ist die geringere oder grössere Menge der gebundenen (latenten) Wärme, die sich darin befindet. Daher ändert sich denn auch der Aggregatzustand mit der Zu- oder Abnahme der Wärme. Der feste Körper, welcher keine gebundene Wärme enthält, ändert bei einem gewissen Temperaturgrade (Grade freier Wärme, messbar durch das Thermometer) seinen Aggregatzustand und wird flüssig, er schmilzt (Schmelzpunkt), bei welchem Vorgange Wärme gebunden wird, wesshalb bei beständiger Wärmezuleitung die Temperatur des schmelzenden Körpers sich nicht erhöht (der Schmelzpunkt ist constant). Je nach dem Schmelzpunkte unterscheidet man die festen Körper in leicht- und schwer-schmelzbare; Körper, die noch nicht geschmolzen worden sind, nennt man un-schmelzbare.

Wird ein Körper geschmolzen ohne ihm die zum Flüssigwerden erforderliche Wärme regelmässig zuzuführen: so kühlt er sich fortwährend ab; man kann daher durch Auflösen eines festen Körpers in einem flüssigen, oder noch besser durch Zusammenbringen zweier solcher festen Körper, die sogleich zusammenschmelzen, ansehnliche Temperaturverminderungen erzeugen (Frostmischungen).

Flüssige Körper werden fest, wenn man ihnen die gebundene Wärme durch mehr oder minder starke Abkühlung entzieht. Oftmals lassen sich

flüssige Körper um mehrere Grade unter ihrem Schmelzpunkt abkühlen, ohne zu erstarren; bei stattfindender Erschütterung erfolgt aber plötzlich die Erstarrung und durch die frei werdende Wärme Temperaturerhöhung bis zum Schmelzpunkte. Bei langsamem Uebergange zum festen Zustande setzen sich oft die Theilchen regelmässig an einander (krystallinische Structur) und liefern, wenn es die Umgebungen gestatten, auch äusserlich regelmässig geformte Körper (Krystalle). Je ruhiger der Uebergang vom flüssigen zum festen Aggregatzustande erfolgt, desto grösser, je unruhiger und gestörter, desto kleiner werden die Krystalle.

Feste und flüssige Körper sind oftmals im Stande, in Folge geringerer oder grösserer Erwärmung in den luftartigen Aggregatzustand überzugehen, sie verdunsten, wesshalb man sie flüchtig nennt. Solche, die bei keinem Wärmegrade sich verflüchtigen lassen, heissen nichtflüchtig oder feuerbeständig. Der Verflüchtigung eines Körpers stellt sich der auf demselben ruhende Druck der umgebenden Luft hemmend entgegen; bei einem bestimmten Temperaturgrade geht aber die Verflüchtigung eines Körpers nicht nur an der Oberfläche desselben vor sich, wie bei der Verdunstung, sondern auch von innen aus, und man sagt dann: der Körper siedet. Verdunstung und Sieden sind demnach an zwei äussere Bedingungen geknüpft, Temperatur und Luftdruck, und mit beiden veränderlich. Die Temperatur eines siedenden Körpers (Siedepunkt) ist also vom Luftdruck abhängig, bei geringerem Luftdruck niedriger, bei bedeutenderem Luftdrucke höher. Beim Luftartigwerden wird mehr Wärme gebunden, als beim Schmelzen; es muss folglich der Siedepunkt bei unverändertem Luftdruck und gleichmässiger Wärmezufuhr auch constant sein (Wasserbad).

Wird beim Verdunsten oder Sieden von aussen die zur Bindung nöthige Wärme nicht hinzugeleitet: so entnimmt sie der luftartig werdende Körper dem festen oder flüssigen und bewirkt dadurch eine so starke Abkühlung, dass letzterer sogar erstarren kann.

Viele Luftarten können durch Abkühlung oder Verdichtung (Druck) flüssig gemacht werden, bei welchem Vorgange die gebundene Wärme wieder frei wird. Man nennt solche unbeständige Gase, und pflegt sie, je nachdem die zu ihrer Flüssigmachung erforderliche Temperatur unter oder über  $0^{\circ}$  C. liegt, in coërcibele Gase oder Dämpfe zu theilen. Dagegen heissen solche Luftarten permanente Gase, die man weder durch Abkühlung, noch durch Druck flüssig zu machen im Stande war.

Bisweilen bewirkt auch Abkühlung den Uebergang eines luftartigen Körpers unmittelbar in den festen Aggregatzustand, wobei häufig Krystallisation erfolgt (durch Sublimation erzeugte Krystalle). Dämpfe, welche durch kalte Luft sich so stark abkühlen, dass sie flüssig werden, bilden Nebel und Wolken, d. h. einen Rauch, der aus ganz kleinen Bläschen besteht. Es giebt aber auch Rauch, dessen einzelne Theilchen sehr kleine, feste Körperchen sind.

2. Die selbstständige Form, die nur bei den festen Körpern zur Unterscheidung benutzt wird, da alle flüssigen und luftartigen Körper hinsichtlich derselben (Kugel) übereinstimmen. Die regelmässige Form fester Körper ist die der Krystalle, die unregelmässigen nennt man Aggregatzustandformen.

Es giebt 6 Klassen von Krystallformen, die sich durch die Art der Symmetrie in der Lage ihrer Flächen von einander unterscheiden. Jede dieser



Klassen enthält eine gewisse Anzahl von Formgattungen, unter denen wiederum viele durch Winkeldifferenzen verschiedene Arten begriffen sein können.

Die wichtigsten der in jeder Klasse vorkommenden Formgattungen sind folgende.

Unter den gleichgliedrigen Krystallen: der Würfel, der Achteckflächner, der Zwölfkflächner, der Halbachtflächner und der Halbviermalsechskflächner.

Unter den sechsgliedrigen: die Zweimalsechskflächner; die Halbzweimalsechskflächner und die sechsseitige Säule.

Unter den viergliedrigen: die Quadratachteckflächner und die Quadratsäule.

Unter den zweigliedrigen: die Rhombenachteckflächner und die Rhombensäulen.

Unter den zwei- und eingliedrigen: die schiefen Rhombensäulen.

Unter den eingliedrigen: die schiefen Rhomboëdsäulen.

Unvollkommenheiten in der Krystallbildung sind häufige Erscheinungen; oft wird die Form schnell entstandener Krystalle unbestimmbar, und man nennt sie dann nadel- oder haarförmig, wenn sie lang und dünn, tafelförmig oder Blättchen, wenn sie lang und breit und sehr dünn, und Körnchen, wenn sie überhaupt von sehr geringen Dimensionen sind.

Die Aggregatsformen sind entweder die Formen von Körpern, die aus einer bestimmten Aneinanderreihung sehr vieler undeutlicher Krystalle hervorgegangen sind, oder auch nur die Formen ohne Krystallisation fest gewordener flüssiger Massen. Es gehören dahin das Baumförmige (Dendritische), das Gestrickte, das Warzenförmige, das Büschelförmige, das Stangenförmige, das Staudenförmige, das Kugelige, das Knollige, das Traubige, das Nierenförmige, das Tropfsteinartige. Alle genannten Formen finden sich bei den unter Krystallisation fest gewordenen Körpern; die ohne Krystallisation erstarrten Körper zeigen aber nur die letztern fünf.

3. Die Cohäsionsverhältnisse oder die Verhältnisse des Zusammenhangs der Theilchen. Diese kommen nur bei flüssigen und festen Körpern zur Sprache. Bei flüssigen Körpern zeigt sich die Art des Zusammenhangs gleich, nur in dem Grade der Kraft, womit die Theilchen zusammenhängen, sind bedeutende Differenzen wahrnehmbar. Dem Flüssigkeitsgrade nach unterscheidet man dünn- und zähflüssige Körper, was man an der grössern oder geringern Beweglichkeit, die mit niedrigerem oder höherem Siedepunkte zusammenhängt, oder an der leichtern oder schwierigen Tropfenbildung erkennt.

Bei festen Körpern zeigt sich Verschiedenheit in den Richtungen, dem Grade und der Art des Zusammenhangs der Theilchen.

Wenn während des Festwerdens die Krystallisationskraft in einem Körper gewirkt hatte: so giebt sich dies dadurch zu erkennen, dass seine Theilchen in gewissen Richtungen weniger fest zusammenhängen, als in andern; der Körper besitzt alsdann krystallinische Structur und man kann ihn senkrecht auf die Richtungen des geringsten Zusammenhangs so zerschlagen, dass die Bruchflächen eben und glänzend sind (man kann ihn spalten, der Körper besitzt Spaltbarkeit). Die Lage dieser Richtungen steht in einer genauen Beziehung zu der Krystallform des Körpers. Auch in den in Aggregatsformen erscheinenden Körpern ist die krystallinische Structur wahrnehmbar; die Spaltflächen reichen aber nicht über jeden einzelnen, in der Zusammenwachsung

befindlichen Krystall hinaus, wesshalb nach Maassgabe der Grösse der verbundenen Krystalle sich auf der Bruchfläche eines aus vielen Krystallen bestehenden Körpers eine grössere oder geringere Zahl von Spaltungsflächen beobachten lässt, die nicht in eine Ebene fallen. Je nach Gestalt der verbundenen Krystalle entstehen so in den oben genannten Aggregatsformen krystallinisch-strahlige, stängliche, faserige, schalige und körnige Structur. In einem Körper, in dem jedes Theilchen nach allen Richtungen mit gleicher Kraft zusammenhängt, lässt sich keine der genannten Arten krystallinischer Structur nachweisen; seine Bruchflächen sind muschelrig, splitterig, uneben oder erdig; man nennt einen solchen Körper einen unkrystallinischen oder amorphen.

Der verschiedene Grad des Zusammenhangs unter den Theilchen eines festen Körpers giebt sich durch den verschiedenen Grad von Festigkeit und Härte zu erkennen.

Die Festigkeit nennt man absolute, relative, rückwirkende oder Drehungsfestigkeit, wenn man den Widerstand prüft, den ein Körper dem Zerreißen, Zerschneiden, Zerdrücken oder Zerdrehen entgegenstellt. Die Extreme dieses Widerstandes bezeichnet man mit zähe und mürbe. Dem Aufhören des Zusammenhangs geht jedesmal eine Verschiebung in der Lage der Theilchen voraus; kehren die Theilchen bei nachlassender Einwirkung wieder in ihre vorige Lage zurück: so erweist sich der Körper als elastisch; man hat die Elasticitätsgränze erreicht, wenn sich zuerst eine bleibende Veränderung in der Lage der Theilchen wahrnehmbar macht.

Die Härte prüft man durch das Ritzen der Oberfläche eines Körpers mit einem andern harten Körper (z. B. einer Stahlspitze, Feile, einem harten, scharfkantigen Steine) und bestimmt den verschiedenen Grad derselben durch den verschiedenen Grad von Kraft, den man anzuwenden hat, um in die Oberfläche einzudringen. Die Extreme des sich entgegenstellenden Widerstandes drückt man durch hart und weich aus.

Endlich giebt sich bei den Festigkeits- und Härteprüfungen auch die Art des Zusammenhangs unter den Theilchen zu erkennen. Denn entweder verlängert sich ein Körper bedeutend, ehe er zerbricht, biegt sich stark, ehe er zerbricht, lässt sich gar nicht zerdrücken und erst bei fortgesetztem Drehen zerdrehen, oder es findet das Gegentheil davon statt, welche Gegensätze durch geschmeidig und spröde bezeichnet werden. Beim Ritzen dringt eine Stahlspitze in den geschmeidigen Körper ein, ohne Pulver davon abzulösen, was beim spröden nicht stattfindet.

Structur und Temperaturverhältnisse wirken auf die erwähnten Cohäsionsbeschaffenheiten ein; ein Körper von deutlicher krystallinischer Structur erweist sich stets als spröde, kann aber durch mechanische Bearbeitung in höherer Temperatur bisweilen Sprödigkeit und krystallinische Structur einbüßen. Temperaturerhöhung wirkt überall auf Verminderung des Zusammenhangs unter den Theilchen und macht daher zähere Körper mürber, härtere weicher, aber spröde häufiger geschmeidig, als umgekehrt. Auch bei der Schmelzung giebt sich ein Einfluss der Structur auf die Höhe des Schmelzpunktes zu erkennen; amorphe Körper haben im Allgemeinen einen niedrigeren Schmelzpunkt, als dieselben Substanzen im krystallinischen Zustande.

4. Das specifische Gewicht oder das Gewichtsverhältniss gleich grosser Körper. Um für dasselbe Zahlenausdrücke zu erhalten, die

unter einander das bezeichnete Verhältniss angeben, wird bei festen und flüssigen Körpern das specifische Gewicht des Wassers, und bei luftartigen Körpern das der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt.

Da nun der rheinl. Cubikzoll destillirten Wassers (bei  $+ 4,1^{\circ}\text{C}$  und 760 Millimeter Barometerstand) 293,8 preuss. Grane ( $240 = 1$  Loth preuss.), der rheinl. Cubikzoll reiner trockener atmosphärischer Luft aber (bei  $0^{\circ}\text{C}$  und demselben Barometerstand) 0,38 preuss. Grane wiegt: so ist das Wasser 773 mal schwerer als Luft von gleichem Volum, und man muss daher bei Vergleichung der specifischen Gewichte fester und flüssiger Körper mit Luftarten jene entweder durch 773 dividiren, wenn man sie auf Luft = 1, oder diese mit 773 multipliciren, wenn man sie auf Wasser = 1 beziehen will.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper geschieht entweder durch Abwägen in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen, mit Wasser gefüllten Fläschchen (Tausendgranfläschchen), oder genauer mit der hydrostatischen Wage. Auch benutzt man letztere, wenn man das specifische Gewicht pulverförmiger Substanzen finden will; man wägt sie in einem unter Wasser tarirten Platintiegelchen ab, das man an der Wage anhängen kann, und worin man das Pulver vorher unter Wasser auskocht und erkalten lässt. In Wasser lösliche Körper wägt man unter einer Flüssigkeit, worin sie sich nicht lösen, multiplicirt aber das auf diese Weise gefundene Resultat mit dem specifischen Gewicht jener Flüssigkeit.

Das specifische Gewicht flüssiger Körper bestimmt man entweder mit dem Tausendgranfläschchen, oder mit der hydrostatischen Wage durch Abwägen eines daran gehangenen, inwendig beschwerten Glaskügelchens in Wasser und der Flüssigkeit, oder mit Gewichts- oder Skalenaräometern, welche letztern wegen ihrer Bequemlichkeit allein in das gewerbliche Leben übergegangen sind. Unter diesen findet das Aräometer von BAUMÉ die allgemeinste Anwendung.

Das specifische Gewicht permanenter und coërcibeler Gase findet man dadurch, dass man zuerst das Gewicht eines mit einem Hahne verschliessbaren, mit der Luftpumpe ausgepumpten Glasballons bestimmt, ihn dann mit trockener Luft und zuletzt mit dem trockenen Gase gefüllt abwägt. Das specifische Gewicht der Dämpfe erhält man durch folgendes Verfahren. In einen kleinen, mit angeschmolzener Röhre versehenen und mit trockener Luft gefüllten, abgewogenen Glasballon bringt man eine geringe Menge des flüchtigen Körpers, der verdampft werden soll, indem man ihn durch Erwärmen des Ballons mittelst der in eine feine Spitze ausgezogenen Röhre aufsaugt; erhitzt dann den Ballon in einem passenden Bade, bis kein Dampf aus der Spitze mehr herausdringt, worauf dieselbe zugeschmolzen wird. Nach dem Erkalten wägt man den Ballon wieder, bricht die Spitze desselben unter Quecksilber ab und bestimmt die ihn füllende Quecksilbermenge durch Abmessen in einem graduirten Cylinder. Das Volum des Quecksilbers ist das Maass des Rauminhalts des Ballons. Hieraus berechnet man das Gewicht der im Ballon enthalten gewesenen Luft, die man von der ersten Wägung abzuziehen hat, um das Gewicht des leeren Ballons und durch die Differenz das absolute Gewicht des Dampfes zu erhalten. Die beobachteten Temperaturen und Barometerstände, die bekannten Ausdehnungscoëfficienten der Luftarten und des Glases machen es in möglich, die Gewichte zweier gleich grosser Volume, Luft und Dampf,

unter gleichem Barometerstand und unter gleicher Temperatur zu berechnen und damit das specifische Gewicht des Dampfes zu finden.

5. Lichteigenschaften. Zur Unterscheidung der Körper wird besonders von dem Verhalten derselben gegen das durchgehende (gebrochene) und zurückgeworfene (reflectirte) Licht Gebrauch gemacht.

Der Grad des Lichtdurchganges bestimmt den Grad der Durchsichtigkeit eines Körpers und lässt durchsichtige, durchscheinende und undurchsichtige Körper unterscheiden.

Vom Grade der Regelmässigkeit in der Lichtreflexion macht sich der Grad des Glanzes abhängig, der auch nach dem Grade der Durchsichtigkeit und der Art der Structur variirt. Ganz undurchsichtige Körper besitzen Metallglanz; durchsichtige oder durchscheinende Diamant-, Fett- und Glasglanz; Körper von blättriger Structur Perlmutterglanz und faserige Körper Seidenglanz. Bei ganz unregelmässiger Reflexion des Lichtes erscheint der Körper matt.

Durch theilweise Absorption des Lichtes entsteht die Farbe, die von der Durchsichtigkeit und dem Glanze modificirt wird. Körper von völliger Undurchsichtigkeit und Metallglanz haben metallische, solche von grösserer oder geringerer Durchsichtigkeit und den andern Glanzarten nichtmetallische Farben.

Wenn das Licht unter schiefem Winkel mit der Einfallsebene in einen durchsichtigen Körper eintritt, so wird es von seinem geradlinigen Wege abgelenkt oder erleidet eine Brechung. Je stärker diese Ablenkung bei gleicher Lage des Lichtstrahls ist, desto grösser ist das Brechungsvermögen des Körpers. Im Allgemeinen ist das Brechungsvermögen brennbarer Körper grösser als das nicht brennbarer.

Bei der Brechung giebt sich zu erkennen, dass farbloses Licht aus Strahlen farbigen Lichtes bestehe, welche in einem und demselben durchsichtigen Körper eine ungleiche Brechung erleiden. Daher erfolgt bei der Lichtbrechung auch zugleich eine Farbenzerstreuung in die prismatischen oder Regenbogenfarben. Die rothen Strahlen sind die am wenigsten, die violetten die am meisten gebrochenen Strahlen. Das Farbenzerstreuungsvermögen ist bei verschiedenen Körpern sehr verschieden; bei brennbaren Substanzen aber ebenfalls bedeutend.

Von amorphen und gleichgliedrig krystallisirenden Körpern wird das Licht nur in einer Richtung gebrochen (einfache Brechung); krystallisirte Körper der übrigen 5 Krystallabtheilungen aber zerspalten den Lichtstrahl in zwei Richtungen, sie haben doppelte Brechung.

Durch die Brechung erleidet der Lichtstrahl zugleich eine Veränderung, welche darin besteht, dass derselbe nach zwei aufeinander senkrecht stehenden Seiten vollständig oder gar nicht reflectirt oder gebrochen werden kann, er wird polarisirt. Man nennt Polarisationssebene diejenige Ebene, in welcher der einfallende und gebrochene Strahl liegt, wenn letzterer die grösste Lichtstärke zeigt. Die Eigenschaft, dem Lichte die Polarisation zu ertheilen, besitzen die Körper in einem sehr ungleichen Grade; doppelbrechende Substanzen polarisiren am stärksten. Desshalb verfertigt man auch aus Kalkspath polarisirende Prismen (NICOL'sche Prismen). Hält man zwei solcher Prismen in paralleler Stellung voreinander und sieht hindurch: so erscheint das Tageslicht am hellsten, weil alsdann die Polarisationssebenen beider Prismen in eine Verlängerung fallen. Dreht man aber das dem Auge zugekehrte Prisma vor

dem andern, indem man das letztere festhält: so wird das durchfallende Licht immer schwächer, bis es endlich ganz verschwindet, was dann erfolgt, wenn die Polarisationsenebene des gedrehten (analysirenden) Prismas rechtwinklig zu der des stillstehenden (polarisirenden) liegt. So giebt es also an zwei Endpunkten eines Durchmessers des Drehungskreises Lichtmaxima und an zwei Endpunkten eines darauf senkrechten Durchmessers Lichtminima.

Gewisse Körper, z. B. Bergkrystall (Kieselsäure), Auflösungen gewisser organischer Substanzen, z. B. Zucker, Dextrin, Gummi, und flüssige organische Verbindungen, z. B. Terpenthinöl, Citronenöl, haben die Eigenschaft, zwischen zwei NICOL'sche Prismen in hinreichender Dicke gebracht, der Polarisationsenebene des analysirenden Prisma's eine Drehung nach rechts oder links zu ertheilen, sie geben dem Lichte die Circularpolarisation. Die verschiedenen Lichtphasen, die sich ohne zwischengeschaltete circularpolarisirende Körper nur als hell und dunkel herausstellten, zeigen sich hierbei als Reihenfolge der prismatischen Farben vom Roth bis zum Violett in doppelter Wiederkehr und zwar entweder beim Rechtsdrehen, wenn die Polarisationsenebene nach der linken, oder beim Linksdrehen, wenn die Polarisationsenebene nach der rechten Seite gedreht worden ist (links- und rechtsdrehende Körper). Je concentrirter die Auflösung eines circularpolarisirenden Körpers bei gleicher Dicke derselben ist, desto stärker ist auch die Ablenkung der Polarisationsenebene; man benutzt daher in der Zuckerfabrikation hierauf gegründete Polarisationsinstrumente, um den Zuckergehalt einer Auflösung zu finden.

Von den Wirkungen des Lichtes auf die Körper sind hier hauptsächlich die physikalische Aenderung der Oberfläche und der Einfluss auf den chemischen Process zu erwähnen. Die erstere dieser beiden Wirkungen zeigt sich an der Oberfläche sehr reiner, frisch polirter Körper dadurch, dass vom Licht getroffene Stellen derselben von Dämpfen, die mechanisch oder chemisch daran haften, stärker beschlagen werden, als solche Stellen, welche vom Lichte nicht berührt wurden. Die chemischen Wirkungen geben sich bei anorganischen und organischen Körpern auf die mannigfaltigste Weise zu erkennen; aber es sind bei ihnen nicht alle Strahlen des weissen Lichtes gleich betheiligt. Die rothen Strahlen, wiewohl sie die wärmsten sind, wirken am wenigsten; erst im Grün beginnt die chemische Wirkung und nimmt bis ins Violett zu. Das Chlor erhält, zumal durch die blauen Strahlen, die Fähigkeit, auch im Dunkeln sich mit dem Wasserstoffe zu verbinden; viele Körper, wie die Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit Silber werden geschwärzt und theilweise zersetzt, Pflanzen zersetzen die Kohlensäure und nehmen den Kohlenstoff auf, Farbstoffe verschlucken den Sauerstoff der Luft und entwickeln Kohlensäure u. s. w. Das Licht wirkt also ebensowohl synthetisch, als analytisch.

Als wichtigste Lichtquellen sind anzuführen: die Sonne, Steigerung der Temperatur zumal fester Körper (Glühhitze), Ausgleichung entgegengesetzter Elektricitäten (elektrischer Funken) und der chemische Process (Verbrennung).

6. Wärmeerscheinungen. Den Wärmezustand eines leeren oder mit Materie gefüllten Raumes nennt man seine Temperatur, die der Intensität nach entweder sich gleich bleibend (constant) oder veränderlich sein, d. h. zu- oder abnehmen kann. Bedeutende, von der Temperatur des menschlichen Körpers abweichende Temperaturänderungen sind für das körperliche Gefühl wahrnehmbar, nicht so geringe. Man bedient sich daher der durch Temperaturveränderung verursachten räumlichen Veränderungen an leblosen Körpern, um

einen sichern Maassstab für die Temperaturen zu gewinnen. Bei allen festen Körpern ist die durch Temperaturveränderung hervorgerufene Ausdehnung oder Zusammenziehung geringer, als bei den flüssigen, bei diesen wieder geringer als bei den Luftarten.

Zwischen dem Schmelzpunkte des Eises und dem Siedepunkte des Wassers unter 28" Barometerstand sind folgendes die Längenvergrößerungen (die linearen Ausdehnungscoefficienten) der nebenstehenden Substanzen:

|                   |          |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| Glas . . . . .    | 0,000862 | Kupfer . . . . .  | 0,001717 |
| Platin . . . . .  | 0,000856 | Bronze . . . . .  | 0,001817 |
| Stahl, weich . .  | 0,001079 | Messing . . . . . | 0,001892 |
| Gusseisen . . .   | 0,001110 | Silber . . . . .  | 0,001909 |
| Schmiedeeisen .   | 0,001167 | Zinn . . . . .    | 0,002173 |
| Stahl, hart . . . | 0,001225 | Blei . . . . .    | 0,002848 |
| Gold . . . . .    | 0,001552 | Zink . . . . .    | 0,003831 |

Die räumliche Ausdehnung (den cubischen Ausdehnungscoefficienten) der genannten Stoffe erhält man, wenn man die lineare dreimal nimmt.

Die räumliche Ausdehnung flüssiger Körper ist innerhalb derselben Temperaturgränzen weit bedeutender, als die fester Körper, wie man aus der Vergleichung nachstehender cubischer mit den obenstehenden mit 3 multiplicirten linearen Ausdehnungscoefficienten sehen kann.

|  |        |
|--|--------|
| Quecksilber . . . . .                  | 0,0182 |
| Wasser . . . . .                       | 0,0430 |
| Salzsäure v. sp. G. 1,14 . . . . .     | 0,0600 |
| Schwefelsäure v. sp. G. 1,85 . . . . . | 0,0600 |
| Essigsäure v. sp. G. 1,052 . . . . .   | 0,0743 |
| Lein- und Olivenöl . . . . .           | 0,0800 |
| Terpenthinöl . . . . .                 | 0,0972 |
| Salpetersäure v. sp. G. 1,4 . . . . .  | 0,1100 |

Die cubischen Ausdehnungscoefficienten aller Luftarten sind zwischen den oben angegebenen Punkten beinahe gleich, und zwar etwas geringer bei den permanenten, als bei den coërcibelen Gasen.

|                         |        |                            |        |
|-------------------------|--------|----------------------------|--------|
| Wasserstoff . . . . .   | 0,3661 | Stickstoffoxydul . . . . . | 0,3720 |
| Atmosph. Luft . . . . . | 0,3665 | Cyan . . . . .             | 0,3877 |
| Kohlenoxyd . . . . .    | 0,3669 | Schweflige Säure . . . . . | 0,3903 |
| Kohlensäure . . . . .   | 0,3710 |                            |        |

Um als Maassstab der Temperatur dienen zu können, muss ein Körper sich proportional der Temperaturveränderung ausdehnen. Da dies nun allein bei den permanenten Gasen stattfindet und die Luftarten ausserdem die unter allen sich am stärksten ausdehnenden Körper sind: so gebraucht man die atmosphärische Luft zur Füllung der genauesten und empfindlichsten Instrumente zur Bestimmung der Temperaturen, der Luftthermometer. Man benutzt indess am häufigsten solche Thermometer, in denen die Ausdehnung flüssiger Körper beobachtet werden kann, wiewohl sich diese nicht proportional mit der Erwärmung ausdehnen, sondern in höheren Temperaturen eine verhältnissmässig bedeutendere Raumvergrößerung erleiden. Die gewöhnlichsten sind die Quecksilberthermometer, weil das Quecksilber zwischen seinem Gefrier-



punkt und dem Siedepunkt des Wassers sich gleichförmig, also mit der atmosphärischen Luft übereinstimmend, ausdehnt. Unter dem Gefrierpunkte des Quecksilbers macht man vom Weingeist als thermometrischer Substanz Anwendung, obgleich seine Raumveränderung eine sehr ungleichförmige ist. Die drei gebräuchlichen Scalen der Quecksilber- und Weingeistthermometer sind die von FAHRENHEIT (die englische), die von REAUMUR (die deutsche) und die von CELSIUS (die französische). Bei der ersten liegen Gefrier- und Siedepunkt des Wassers bei  $+32^{\circ}$  und  $+212^{\circ}$ ; bei der zweiten bei  $0^{\circ}$  und  $+80^{\circ}$ , und bei der dritten bei  $0^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$ . Die Umsetzung derselben geschieht nach folgenden Formeln:

$$F = \frac{4}{9} R + 32; \quad R = \frac{4}{9} (F - 32); \quad C = \frac{5}{9} (F - 32);$$

$$F = \frac{9}{5} C + 32; \quad R = \frac{4}{5} C; \quad C = \frac{5}{4} R;$$

Temperaturen, die so hoch liegen, dass sie die Anwendung des Quecksilberthermometers nicht mehr gestatten, bestimmt man durch die Pyrometer, Instrumente, bei denen ein fester Körper als thermometrische Substanz benutzt wird. Ihrer Schwerschmelzbarkeit wegen bedient man sich hierzu gewöhnlich einer Platinstange, deren Verlängerung aus der Ferne durch einen mit zwei Fernröhren versehenen Maassstab gemessen werden kann. Indess leidet dieses Instrument an dem Fehler aller Pyrometer, der in dem wachsenden Ausdehnungscoefficienten der festen Körper bei steigender Temperatur besteht. Daher gebraucht man öfter eine bei der specifischen Wärme angegebene Temperaturbestimmung, die zwar auch nur Annäherungen giebt, aber weit bequemer ist. Wo schon eine ganz oberflächliche Temperaturangabe genügt, da bezeichnet man dieselbe nach der Intensität des Lichtes, das der erhitzte Körper verbreitet, mit: Schwarzglühhitze, Kirschrothglühhitze, lichte Rothgluht, Weissglühhitze.

Die Wärme verbreitet sich von der Stelle ihrer Entstehung aus so lange nach allen Seiten, bis Temperaturgleichheit eingetreten ist. Es giebt eine doppelte Art dieser Fortpflanzung: entweder verbreitet sich die Wärme strahlend, d. h. geradlinig nach allen Seiten, wie das Licht, oder sie wird geleitet, d. h. sie theilt sich in den Körpern von einem Theilchen zum andern mit. Die erstere Art der Verbreitung findet mit grosser Geschwindigkeit im luftleeren Raume und den diathermanen Körpern statt; die Metalle lassen die Wärmestrahlen nicht durch, sind athermane Körper. Je vollständiger die Wärmestrahlen einen diathermanen Körper durchdringen, desto weniger Wärme wird sich in demselben auf dem langsamen Wege der Leitung verbreiten, und umgekehrt. Die Leitung der Wärme geschieht in den verschiedenen Körpern wieder mit ungleicher Geschwindigkeit; man unterscheidet gute und schlechte Wärmeleiter. Unter den festen Körpern sind die Metalle die besten Wärmeleiter; die geschmeidigen, welche zu Gefässen gebraucht werden, ordnen sich in folgende Reihe: Gold, Platin, Silber, Kupfer, Eisen, Zink, Zinn, Blei. Poröse Körper sind schlechte Wärmeleiter, wie Wolle, Papier, Holz, Kohle, Sand u. s. w. Flüssige und luftartige Körper leiten die Wärme schlecht und nur dann gut, wenn die durch Erwärmung bewirkte Ausdehnung, die eine Aenderung des specifischen Gewichts zur Folge hat, eine Circulation unter den Theilchen veranlassen kann. Alles diesen Kreislauf Hemmende, wie z. B. bei Wasser die

Zertheilung eines schleimigen Körpers in demselben, bewirkt eine schlechtere Wärmeleitung.

Die Temperatur eines Körpers ist nicht mit der Wärmemenge, die er enthält, zu verwechseln. Gleiche Wärmemengen erzeugen zwar in demselben Körper gleiche Temperaturen; die Wärmemengen sind bei gleichen Temperaturen den Gewichtsmengen eines und desselben Körpers proportional. Aber in verschiedenen Substanzen erzeugt dieselbe Wärmemenge sehr ungleiche Temperaturen; in zwei verschiedenen Körpern gleichen Gewichts und gleicher Temperatur ist eine ungleiche Wärmemenge vorhanden. Mit Wasser als Einheit verglichen, geben die Zahlen, welche das Mengeverhältniss der Wärme in allen Körpern gleichen Gewichts und gleicher Temperatur ausdrücken; die specifischen Wärmen oder Wärmecapacitäten.

Folgendes sind die Wärmecapacitäten einiger Körper:

|                       |       |                       |       |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| Wasserstoffgas . . .  | 3,294 | Glas . . . . .        | 0,198 |
| Wasser . . . . .      | 1,000 | Phosphor . . . . .    | 0,174 |
| Wasserdampf . . . .   | 0,847 | Eisen . . . . .       | 0,114 |
| Alkohol . . . . .     | 0,615 | Brom . . . . .        | 0,111 |
| Essigsäure . . . . .  | 0,509 | Zink . . . . .        | 0,096 |
| Eis . . . . .         | 0,474 | Kupfer . . . . .      | 0,095 |
| Terpenthinöl . . . .  | 0,426 | Messing . . . . .     | 0,094 |
| Leuchtgas . . . . .   | 0,421 | Silber . . . . .      | 0,057 |
| Stickstoffgas . . . . | 0,275 | Zinn . . . . .        | 0,057 |
| Atmosph. Luft . . . . | 0,267 | Quecksilber . . . . . | 0,033 |
| Kohle . . . . .       | 0,241 | Platin . . . . .      | 0,032 |
| Sauerstoffgas . . . . | 0,236 | Gold . . . . .        | 0,032 |
| Kohlensaures Gas . .  | 0,221 | Blei . . . . .        | 0,031 |
| Schwefel . . . . .    | 0,203 |                       |       |

Die Wärmecapacität eines Körpers ist indess nicht constant, sondern ändert sich mit der Temperatur in einer für jeden Körper eigenthümlichen Weise; sie ist in niedrigeren Temperaturen niedriger und wächst im Allgemeinen mit der Temperaturzunahme. So ist z. B. die oben angegebene Wärmecapacität des Platins 0,032 (genauer 0,0324) in höheren Temperaturen = 0,0324 + 0,0000042 t, wo t den Temperaturgrad bedeutet.

Man bestimmt die Wärmecapacität (c) eines Körpers dadurch, dass man eine bekannte Gewichtsmenge (m) desselben von einer höheren Temperatur in eine grössere Gewichtsmenge (M) Wassers von niedriger Temperatur eintaucht und die Temperaturerhöhung (t) des Wassers und die Temperaturerniedrigung (T) des Körpers misst. Es ist alsdann

$$c = \frac{Mt}{mT}, \text{ woraus sich ergibt } T = \frac{Mt}{mc};$$

Man kann daher die Temperatur eines stark erhitzten Körpers dadurch annähernd finden, dass man ein abgewogenes Stück Platin derselben Hitze aussetzt, es schnell in eine viel grössere, abgewogene Wassermasse wirft, die Temperaturerhöhung derselben bestimmt und dann die Temperaturerniedrigung (T) des Platins nach der mitgetheilten Formel berechnet. Addirt man dazu die Temperatur des Kühlwassers: so erhält man die Temperatur des erhitzten Platins unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit seiner Wärmecapacität.

Substituiert man dann den gefundenen Wärmegrad in der Formel  $0,0324 + 0,0000042t$  für  $t$  und die auf diese Weise corrigirte Wärmecapacität für  $c$  in obiger Formel: so kann man die Temperatur des erhitzten Platins genauer berechnen.

Schon oben beim Aggregatzustande ist erwähnt worden, dass die Wärme die Ursache der Aenderung desselben sei und dass sie im flüssigen und luftförmigen Aggregatzustande gebunden vorkomme. Die Menge der gebundenen Wärme ist in verschiedenen Körpern sehr verschieden.

In gleichen Gewichtsmengen folgender Körper in geschmolzenem Zustande stehen die Mengen gebundener Wärme (Schmelzwärme) im Verhältnisse der nebenstehenden Zahlen:

|                  |    |                    |   |
|------------------|----|--------------------|---|
| Wasser . . . . . | 80 | Schwefel . . . . . | 9 |
| Zink . . . . .   | 28 | Phosphor . . . . . | 5 |
| Zinn . . . . .   | 14 | Blei . . . . .     | 5 |

Ein Pfund Wasser von  $80^{\circ}\text{C}$ . schmilzt daher mit einem Pfunde Eis von  $0^{\circ}\text{C}$ . zu zwei Pfunden Wasser von  $0^{\circ}\text{C}$ . zusammen.

Die folgenden Zahlen geben den Ueberschuss der latenten Wärme über die Schmelzwärme in Dämpfen (Verdampfungswärme):

|                  |     |                          |    |
|------------------|-----|--------------------------|----|
| Wasserdampf . .  | 536 | Schwefelkohlenstoffdampf | 87 |
| Alkoholdampf . . | 202 | Bromdampf . . . . .      | 46 |
| Aetherdampf . .  | 90  |                          |    |

Ein Pfund Wasserdampf von  $+100^{\circ}\text{C}$ . wird also mit 5,36 Pfund Wasser von  $0^{\circ}\text{C}$ . 6,36 Pfund Wasser von  $+100^{\circ}\text{C}$ . geben.

Die wichtigsten Quellen der Wärme sind: die Sonnenstrahlen, deren Vereinigung durch Brennspiegel und Sammelgläser sehr hohe Temperaturen, wenn auch nur in kleinem Raume, erzeugt; die chemische Verbindung verschiedenartiger Körper, unter denen Kohlenstoff und Wasserstoff durch ihre Verbindung mit Sauerstoff die für die ökonomische und technische Benutzung erheblichste Wärmequelle ausmachen; zuletzt die Ausgleichung entgegengesetzt elektrischer Zustände, welche im Blitzstrahl ihren Culminationspunkt erreicht.

7. Elektrizitätserscheinungen. Manche Körper, z. B. Glas, erhalten nach dem Reiben mit einem andern Körper, z. B. Leder, die Eigenschaft, kleine Papierstücke aus der Ferne anzuziehen und dann wieder abzustossen, dem genäherten Finger einen besonders im Dunkeln sichtbaren, stechenden Funken mitzuthellen, auf der Gesichtsoberfläche bei Annäherung an dieselbe das Gefühl zu erregen, als würde sie mit Spinnengewebe überzogen, und bisweilen auch, wie dies namentlich bei geriebenem Glase der Fall ist, einen schwachen phosphorartigen Geruch zu verbreiten. Dieser langsamer oder schneller vorübergehende Zustand der Körper wird der elektrische und die Ursache desselben die Elektrizität genannt.

Der elektrische Zustand äussert das Bestreben, sich andern nichtelektrischen Körpern mehr oder minder leicht mitzuthellen. Solche Körper, welche den elektrischen Zustand leicht abgeben und leicht aufnehmen, nennt man gute, die ihn aber schwierig abgeben und schwierig aufnehmen, schlechte Leiter oder Nichtleiter der Elektrizität. Zu den erstern gehören die Metalle, unter denen das Silber und dann das Kupfer am besten, das Neusilber aber am schlech-

testen leiten, Kohle (Graphit), flüssige Säuren, Salzaufösungen (daher auch der thierische und pflanzliche Körper), Wasser und Wasserdampf (feuchte Luft); zu den letztern Glas, durchsichtige härtere Steine, Schwefel, Harze, Gutta Percha, Wachs, Fett, Elfenbein, Seide, Schiessbaumwolle (Pyroxylin), Alkohol, Aether, trockene permanente Gase (trockene Luft). Halbleiter nennt man poröse Körper, wie poröse Steine, Holz, Papier, Horn, Knochen, die im trockenen Zustande Nichtleiter, im feuchten aber Leiter sind. Man bedient sich der Nichtleiter, um Leiter an dem Verluste ihrer Elektricität zu hindern, indem man sie damit umgibt oder von der Verbindung mit andern leitenden Körpern abscheidet (Isolirung).

Zwei isolirte Leiter, welche beide mit geriebenem Glase oder mit geriebenem Siegelack berührt werden, stossen bei stattfindender gegenseitiger Annäherung sich ab, während sie sich anziehen, wenn der eine mit geriebenem Glase, der andere aber mit geriebenem Siegelacke berührt wurde. Im letztern Falle wird bei gegenseitiger Berührung der elektrischen Leiter der elektrische Zustand beider aufgehoben. Es giebt daher zweierlei elektrische Zustände, den des geriebenen Glases, die Glas- oder positive Elektricität (+ E), und den des geriebenen Harzes, die Harz- oder negative Elektricität (— E), die sich gegenseitig anziehen und bei gleicher Stärke sich vollständig aufheben oder den Nullzustand der Elektricität herstellen. Man denkt sich hiernach das Elektrischwerden eines Körpers durch vorgehende Zersetzung seines elektrischen Nullzustandes in gleichviel + E und — E, wovon eine durch Leitung entfernt werden kann.

Einem jeden der beiden elektrischen Zustände wohnt eine repulsive Thätigkeit in, ähnlich der Spannkraft der Luftarten, vermöge welcher ein elektrischer Körper einen andern gleichnamig elektrischen abstösst und einerlei elektrischer Zustand nur die Oberfläche eines Leiters bedeckt, so dass ein massiver und ein hohler Körper von gleicher Oberflächengrösse gleichviel Elektricität aufnehmen können.

Theilt man die Elektricität eines Körpers einer grössern oder einer kleinern Oberfläche mit: so entsteht eine Verdünnung oder Verdichtung der Elektricität; man erhält die Dichtigkeit oder Spannung der Elektricität, wenn man die Elektricitätsmenge durch die Oberflächengrösse dividirt. Die abstossende oder anziehende Kraft zweier Körper von gleich grosser Oberfläche ist proportional dem Producte aus den beiden Dichtigkeiten der auf denselben befindlichen Elektricitäten.

Die anziehende oder abstossende Kraft zweier elektrischer Körper ändert sich mit der Entfernung derselben; sie steht in umgekehrter Proportion mit den Quadraten der Entfernung.

Die Dichtigkeit der Elektricität ist nur auf der Oberfläche einer leitenden Kugel überall gleich gross, auf der Oberfläche eines jeden andern Körpers ist sie an verschiedenen Stellen verschieden. An den Enden eines Cylinders ist sie am grössten und um so grösser, je dünner und länger derselbe ist. Daher leistet denn auch an Spitzen, die mit einer elektrischen Oberfläche in Verbindung stehen, selbst die isolirende Luft nicht genügenden Widerstand; die Lufttheilchen nehmen die Elektricität auf, stossen sich gegenseitig ab und es bildet sich eine elektrische Luftbewegung von der Spitze aus und damit ein rückwirkender Stoss auf letztere. Man vermeidet deshalb an allen elektrischen Ap-

paraten des schnellen Elektrizitätsverlustes wegen die Anbringung von Spitzen und scharfen Kanten. Uebrigens nimmt auch ein wohlabgerundeter Körper nur eine gewisse Elektrizitätsmenge auf, weil das Bestreben der Elektrizität, sich zu entfernen, mit der zunehmenden Dichtigkeit wächst.

Wenn zwei ungleichnamig elektrische Körper einander bis auf eine gewisse Entfernung genähert werden: so erfolgt nach Maassgabe der Spannung (bei grosser Spannung in grosser, bei geringer Spannung in geringer Entfernung) und nach Beschaffenheit des dazwischen befindlichen Raumes (im luftleeren und luftverdünnten Raume in grösserer, im luffterfüllten und luftverdichteten Raume in geringerer Entfernung) und, wenn nur einer der beiden Körper ein Leiter ist, je nach der Gestalt der beiden Oberflächen (einer nichtleitenden Ebene muss eine leitende Spitze oder Kante genähert werden, weil zwischen zwei Ebenen, von denen die eine nichtleitend ist, gar kein Uebergang stattfindet) die Verbindung und Ausgleichung der entgegengesetzten Elektrizitäten unter Licht- und Wärmeentwicklung (mit elektrischem Lichte oder Funken). In einem die Verbindung zwischen beiden Körpern herstellenden metallenen Leiter begegnen sich die positive und die negative Elektrizität, indem die Spannung Null wird; es entsteht ein elektrischer Strom. Die Geschwindigkeit desselben ist sehr gross, in verschiedenen Leitern aber verschieden; im Kupfer beträgt sie 62000 Meilen in einer Secunde. Die Zeitdauer des elektrischen Funkens ist daher auch eine sehr geringe, nämlich bei Elektrizität von grosser Dichtigkeit geringer als ein Milliontheil einer Secunde. Dennoch sieht man bei dem elektrischen Funken sehr deutlich, wesshalb denn durch dasselbe beleuchtete, schnell bewegte Gegenstände stillstehend erscheinen.

Die wichtigsten Erregungsarten der Elektrizität im Spannungszustande sind: Reibung, elektrische Induction, atmosphärische Processe, Pyroelektrizität; die der elektrischen Ströme: Berührung, chemische und physiologische Processe, Thermoelektrizität, galvanische Induction und Magnetoelektrizität.

Elektrizitätserregung durch Reibung. Wenn irgend zwei Körper mit einander gerieben werden: so entsteht Elektrizität, indem der eine Körper positiv, der andere negativ elektrisch wird. Am geringsten ist die Elektrizitätsentwicklung, wenn beide Körper Leiter oder beide Nichtleiter sind; sie ist aber beträchtlich, wenn der eine Körper ein Leiter, der andere ein Nichtleiter ist, und durch erstern der eine elektrische Zustand aus der Nähe des andern am Nichtleiter haftenden fortgeführt werden kann. Zur Entwicklung grosser Elektrizitätsmengen bedient man sich der Elektrisirmaschinen, bei denen Glas durch ein mit einem Amalgam bestrichenes Lederkissen gerieben wird, oder der hydroelektrischen Maschinen, bei denen die aus einem negativ werdenden isolirten Dampfkessel ausströmenden Wasserdämpfe durch die Reibung mitgerissener Wassertheilchen an den Wänden einer Holzröhre positiv elektrisch werden und ihre Elektrizität einem mit einsaugenden Spitzen versehenen Conductor abgeben.

Die Elektrisirmaschinen werden vorzüglich zur Anstellung solcher Versuche gebraucht, zu denen Elektrizität von beträchtlicher Spannung erforderlich ist; durch leitende Verbindung der beiden ungleichnamig werdenden Theile jener Maschinen erhält man aber auch im Leiter einen elektrischen Strom, dessen Wirkung der continüirlichen Erregung wegen bei den hydroelektrischen Maschinen weit beträchtlicher ist, als bei den durch die Hand bewegten Elektrisirmaschinen.

**Elektricitätserregung durch elektrische Induction.** Ein elektrischer Körper ruft in einem unelektrischen Leiter beide elektrische Zustände hervor, wenn man sie einander nähert; er inducirt den Leiter. Der ungleichnamige Zustand wendet sich dem inducirenden Körper zu und wird gebunden, d. h. er ist ebenso wie ein entsprechender Theil der Ladung des elektrischen Körpers unableitbar und von verminderter Spannung; der gleichnamige Zustand dagegen wird frei, d. h. er ist ableitbar und giebt sich durch seine Spannung zu erkennen. Leitet man letztern ab: so können sich die beiden Körper vermöge der ungleichnamigen Elektricitäten nähern. Die Induction ist die Ursache der Anziehung zwischen elektrischen Körpern und solchen Leitern, die mit der Erde in leitender Verbindung stehen und daher den gleichnamigen Zustand verlieren können.

Auf die elektrische Induction gründet sich die Einrichtung verschiedener elektrischer Apparate, nämlich des Elektrophors, des Condensators und der Kleist'schen Flasche.

Der **Elektrophor** ist eine Art kleiner Elektrisirmaschine, die aus einem in eine flache metallene Form gegossenen Harzkuchen, und einem wohlabgerundeten, etwas kleineren, mit isolirendem Handgriff versehenen Metalldeckel besteht. Durch Peitschen mit einem Fuchsschwanz macht man den Harzkuchen negativ elektrisch und kann dann mit dieser durch Reibung erregten Elektricitätsmenge eine beliebige Menge positiver Elektricität durch Induction folgender Maassen hervorrufen. Man setzt den Deckel so auf den Kuchen, dass er nirgends die Form berührt, wodurch er inducirt wird, leitet entweder durch Berührung mit dem Finger oder durch einen auf den Harzkuchen bis zur Form geklebten Stanniolstreifen die freie — E ab, und hebt dann den Deckel mit dem isolirenden Handgriffe ab, worauf die in ihm gebunden gewesene + E frei und zur Mittheilung fähig wird. Dies Verfahren kann man so lange wiederholen, als dem Kuchen durch die Berührung mit leitender Luft noch nicht alle Elektricität entzogen worden ist.

Der **Condensator** wird zur Prüfung sehr kleiner Elektricitätsmengen im Spannungszustande benutzt. Bei Untersuchungen über Elektricität im Spannungszustande gebraucht man nämlich Elektroskope oder Elektrometer, d. h. Instrumente, die aus einem mit einer Kugel versehenen Metalldraht bestehen, dessen unteres in einem luftdicht verschlossenen Glase befindliches Ende zwei leicht bewegliche Leiter (z. B. zwei Goldblättchen) trägt. Theilt man nun der Kugel Elektricität mit: so giebt sich dies durch das Auseinanderweichen der am Drahte hängenden Leiter zu erkennen, wobei man zugleich durch einen unten im Glasgefäße angebrachten Gradbogen die Stärke der Spannung, den Grad der Divergenz ablesen kann. Mittelst geriebenen Siegel-lacks, das man der Kugel nähert, erfährt man, ob die Ladung positiv oder negativ war, indem nämlich im erstern Falle die Leiter zusammenfallen, im letzteren noch grössere Spannung zeigen. Ist die Spannung der zu prüfenden Elektricität so schwach, dass sie die Leiter im Elektroskope nicht auseinander zu treiben vermag, dann muss man den Condensator anwenden. Er besteht aus zwei gleich grossen, wohlabgerundeten metallenen Platten, von denen die untere auf einem Glasfuss ruht (man kann sie auch anstatt der Kugel auf den Draht des Elektroskops schrauben), die obere mit einem isolirenden Handgriff versehen ist. Beide Platten sind auf ihren Berührungsflächen dünn, aber vollständig gefirnisst. Setzt man nun beide Platten auf einander und berührt die



obere mit dem elektrisirten Körper, während man gleichzeitig die untere mit dem Finger berührt: so ist die untere Platte, welche von der oberen inducirt wurde, mit einer entsprechenden Menge gebundener entgegengesetzter Elektrizität versehen. Man kann nun die obere Platte unter denselben Umständen abermals mit dem von Neuem elektrisirten Körper berühren, ohne dass die durch die frühern Berührungen mitgetheilte Elektrizität unterdessen entweicht. Nach öfterer Wiederholung dieses Verfahrens löst man die zwischen der oberen und untern Platte stattfindende Bindung, indem man erstere isolirt abhebt, worauf man durch Berührung dieser Platte mit der Kugel des Elektroskops eine an den Leitern sichtbare Spannung hervorzurufen im Stande ist.

Die Kleist'sche Flasche (Leydner Flasche) dient dazu, eine grössere Elektrizitätsmenge zu sammeln, um sie zu Versuchen zu verwenden. Die durch den Knopf auf die innere Belegung der Flasche geleitete Elektrizität inducirt durch das Glas (daher ist dünnes Glas besser als dickes) die äussere Belegung, bindet die ungleichnamige und stösst die gleichnamige Elektrizität zurück, weshalb auch eine Flasche sich nur laden lässt, wenn die inducirte Belegung nicht isolirt ist. Nähert man mittelst eines scheerenartigen Instruments, des Ausladers, die äussere der inneren Belegung: so erfolgt nach Maassgabe der Dichtigkeit der Elektrizität die Entladung der Flasche in grösserer oder geringerer Schlagweite durch einen schnell vorübergehenden Strom mit Knall, Licht- und Wärmeentwicklung. Zur grössten Kraftäusserung stellt man aus mehreren Kleist'schen Flaschen die elektrischen Batterien zusammen, indem man beim Laden alle inneren und ebenso alle äusseren Belegungen unter einander leitend verbindet.

Elektrizitätserregung durch atmosphärische Prozesse. Die atmosphärische Luft zeigt bei heiterem Wetter stets positive Elektrizität, deren Stärke mit der Höhe zunimmt. Vor dem Auf- und Untergang der Sonne ist sie am schwächsten, einige Stunden nachher aber am stärksten; im Winter ist sie bei gleich heiterm Himmel stärker, als im Sommer. Die Ursache dieses elektrischen Zustandes der Atmosphäre ist bis jetzt noch ganz unbekannt. Bei stattfindender Wolkenbildung geht die Luftpolektrizität auf die Wolke über und ladet sie positiv. Die Elektrizität verschiedener Wolken, die gleichzeitig in der Luft erschienen, hat man ebensowohl positiv als negativ gefunden; man nimmt daher an, dass letztere durch Induction von ersteren aus diesen Zustand erhalten hätten, während die gleichnamige Elektrizität nach der Erde zu entweichen Gelegenheit fand.

Bei bedeutender Luftwärme, durch welche die Verdunstung vermehrt wird, erfolgt oft schnelle Wolkenbildung, wenn kalte Luftströmungen die dunstgesättigten Luftschichten plötzlich abkühlen und damit werden die entstandenen Wolken stark geladen. Es zieht sich ein Gewitter zusammen. Hohe Gegenstände, wie Bäume, Häuser u. dergl. können von der geladenen Wolke inducirt werden und auf diese Weise Veranlassung geben, dass sich die Gewitterwolke nach ihnen hinsenkt. Nach Maassgabe der Spannung erfolgt schon in bedeutender Schlagweite die Entladung mit Blitz und Knall, der bei schnell auf einander folgenden Entladungen durch das Echo vervielfältigt den rollenden Donner giebt; es schlägt ein, wodurch mechanische Zerstörungen und Entzündungen erfolgen können. Entladet sich aber die Gewitterwolke gegen eine ihr zugelebene entgegengesetzt elektrische: so entweicht plötzlich die in dem inducirten hohen Gegenstande angehäuften entgegengesetzte Elektrizität in die Erde,

es erfolgt ein Rückschlag oder kalter Schlag, wobei die entweichende Elektrizität auf ihrem Wege ebenfalls bedeutende mechanische Zerstörungen anrichten kann. Doch zeigen sich letztere auch beim Einschlagen nur, wenn die Elektrizität auf ihrem Wege keine kontinuierliche gute Leitung bis zur Erde findet; deshalb sucht man auch Gebäude durch Blitzableiter zu schützen, die theils durch ihre Spitzen die elektrische Ladung der Wolke schon aus der Ferne allmählig neutralisiren, theils dem einschlagenden Blitze einen gut leitenden Weg zur Erde anweisen.

Mit Spitzen versehene Gegenstände, die sich unter Gewitterwolken befinden, leuchten bisweilen im Dunkeln (St. Elmsfeuer), indem sie die entgegengesetzte Elektrizität der Wolke zuströmen lassen. Eine sich plötzlich in Dunst auflösende Wolke lässt ihre elektrische Ladung mit Lichterscheinung, aber ohne Donner, an die Luft übergehen und verursacht das Wetterleuchten, womit wegen der stattfindenden Wärmebindung Abkühlung verknüpft zu sein pflegt.

Elektrizitätserregung durch Temperaturveränderung (Pyroelektrizität). Gewisse Körper, die schlechte Leiter der Elektrizität sind, wie einige Mineralien, z. B. Turmalin, Boracit, oder chemische Präparate, z. B. Weinsäure, werden beim Erwärmen elektrisch und zwar oft polarisch, d. h. an einem Ende positiv, am andern negativ. Beim Abkühlen schlägt die Polarität in die entgegengesetzte um, ebenso bisweilen bei steigender Erwärmung. Die Elektrizitätserregung verschwindet, wie die Temperatur stationär wird. Immer aber ist diese Elektrizität von geringer Spannung.

Elektrizitätserregung durch Berührung (Galvanismus). Durch die Berührung zweier heterogener Körper (Elektromotoren) entsteht Elektrizität, indem der eine Körper positiv, der andere negativ wird. Man kann diese Erscheinung durch den VOLTA'schen Fundamentalversuch zeigen. Zwei mit isolirenden Handgriffen versehene Scheiben von Zink und Kupfer bringt man in gegenseitige Berührung, fasst beide mit der Hand an und trennt sie dann isolirt wieder. Mittelt des Condensators kann man nun wahrnehmen, dass das Zink positiv, das Kupfer negativ elektrisch ist. Verschiedene Körper geben eine ungleiche Erregung. Die Spannungsreihe von VOLTA ist folgende: Zink, Blei, Zinn, Eisen, Kupfer, Platin, Silber, Kohle; nach ihm wird der letzte mit allen vorausgehenden Körpern negativ und diese positiv, und zwar um so stärker, je weiter sie in der Spannungsreihe von einander abstehen.

Feste Körper, welche mit Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden, geben ebenfalls Elektrizität. Taucht man ein Zinkstäbchen in verdünnte Schwefelsäure: so wird sein hervorragendes Ende negativ, die Säure dagegen positiv elektrisch. Dasselbe ist mit einem Kupferstäbchen der Fall. Wird aber letzteres neben das Zinkstäbchen in dasselbe Gefäss mit Säure gestellt: so prädominirt die vom Zink ausgehende Erregung und das Kupferstäbchen nimmt am hervorragenden Ende positive Elektrizität an. In Bezug auf verdünnte Schwefelsäure gestaltet sich obige Spannungsreihe folgendermaassen: Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, Silber, Platin, Kohle, indem das hervorragende Ende des vorausgehenden Körpers negativ, das des nachfolgenden aber positiv elektrisch wird.

Zwei in einer Flüssigkeit, z. B. verdünnter Schwefelsäure, stehende Körper, z. B. Zink und Kupfer, geben eine einfache offene galvanische Kette (Element). Die hervorragenden Enden oder Pole derselben zeigen nur schwache, durch die empfindlichsten Elektroskope nachweisbare Spannung.

Vereinigt man mehrere einfache Ketten dergestalt mit einander, dass die ungleichnamigen festen Elektromotoren je zweier auf einander folgender verbunden sind: so erhält man eine offene zusammengesetzte galvanische Kette oder galvanische Batterie. Bei einer aus Zink, Kupfer und verdünnter Schwefelsäure aufgebauten Batterie ist das freie Kupferende der positive (Anode), das freie Zinkende der negative Pol (Kathode). Der Spannungszustand in den Polen einer galvanischen Batterie wächst mit der Anzahl der einfachen Ketten, woraus sie besteht. Je nach der verschiedenen Constructionsweise unterscheidet man Becher-, Trogapparate und VOLTA'sche Säulen. Weil bei letzteren die in Paaren zusammengelegten festen Elektromotoren mit dem flüssigen, der in Papp- oder Tuchscheiben enthalten ist, abwechselnd geschichtet werden, hat man die beiden die Pappscheibe einschliessenden metallischen Elektromotoren als einfache Kette zu betrachten, wesshalb denn an den Polen, die man gewöhnlich auch mit Plattenpaaren zu schliessen pflegt, die äusserste Platte nur die Elektrizität der damit in Berührung stehenden annimmt, die äusserste Zinkplatte (der Zinkpol) also positiv, die äusserste Kupferplatte (der Kupferpol) aber negativ wird. Eine Abänderung der VOLTA'schen Säule ist die ZAMBONI'sche, welche aus Scheiben von nächstem Gold- und Silberpapier besteht, die mit den Metall- und Papierseiten zusammengelegt werden. Das Papier wirkt hier durch seine hygroskopische Eigenschaft als flüssiger Elektromotor. Auch hier ist die letzte Silberpapierscheibe der positive, die letzte Goldpapierscheibe aber der negative Pol. Man wendet ZAMBONI'sche Säulen von sehr vielen Plattenpaaren wegen ihrer Unveränderlichkeit zum Laden zweier Messingplatten an, zwischen denen man ein Goldblatt aufhängt, das durch Mittheilung elektrisirt werden kann. Der stattfindende Ausschlag kündigt die Art der Elektrizität an (FECHNER's Elektroskop).

Durch Verbindung der beiden Pole einer einfachen oder zusammengesetzten Kette mittelst eines guten Leiters werden die Ketten geschlossen und es entstehen, so lange die Schliessung dauert, zwei elektrische Ströme, ein positiver und ein negativer, die einander begegnen und von denen jener vom positiven Pole ausgehend durch den Schliessungsbogen zum andern Elektromotor läuft und durch diesen, die Flüssigkeit und den ersten Elektromotor zum positiven Pole zurückkehrt, während der negative Strom den entgegengesetzten Verlauf hat. Der Einfachheit wegen spricht man bei der Angabe der Richtung der beiden Ströme nur von einem und zwar dem positiven Strom, und sagt daher z. B. bei der einfachen Kette geht der Strom im Schliessungsbogen vom Kupfer zum Zink.

Um die Anwesenheit und Richtung des Stromes, der keine Spannung besitzt und also mit keinem Elektroskope sich nachweisen lässt, anzugeben, bedient man sich der Wirkungen desselben auf einen Magnet, worauf das Galvanometer, oder der chemisch zersetzenden Wirkungen, worauf das Voltmeter sich gründet.

Das Galvanometer besteht aus der astatischen Magnetnadel und dem dieselbe umgebenden kupfernen Multiplicatordrahte, der als Schliessungsbogen dient. Durch den über die Magnetnadel von Süden nach Norden laufenden Strom wird der Nordpol jener links oder der Südpol rechts abgelenkt. Beim Umkehren des Stromes oder bei Leitung desselben unter der Magnetnadel her ist die Ablenkung die entgegengesetzte.

Das Voltmeter besteht aus zwei getheilten Glaszylindern, die zum Aufangen der aus zersetztem Wasser aufsteigenden Gase dienen. In verdünnter Schwefelsäure (2 Theile Schwefelsäure und 3 Theile Wasser) stehen zwei mit den Polen verbundene Platinplatten unter den Glaszylindern. Der Strom kommt aus der Polarplatte, von der aus das wenigste Gas (Sauerstoffgas) aufsteigt. Weit empfindlicher als das Galvanometer ist zur Nachweisung von schwachen Strömen ein Stückchen Papier, das mit einem Gemische von Stärkekleister und Jodkalium bestrichen ist und auf das man zwei mit den Polen verbundene Platindrähte in geringem Abstände von einander aufsetzt. Der Strom kommt aus demjenigen Polardrahte, in dessen Umgebung der Kleister schwarzblau wird.

Die Stärke eines galvanischen Stromes ist theils von der denselben erregenden Ursache (elektromotorischen Kraft), theils von der Beschaffenheit des Weges, den er zu durchlaufen hat, theils von seinem Verhältnisse zu einem etwa vorhandenen Gegenstrom abhängig.

Die elektromotorische Kraft der Kette richtet sich nach den zu ihrer Construction gewählten Materialien und ist z. B. bei einer Zink-Kohle- oder Zink-Platin-Kette grösser als bei einer Zink-Kupfer-Kette.

Der Weg des Stromes geht theils durch den Apparat selbst, theils durch den Schliessungsbogen. In jenem Theile leistet die zur Kette verwendete Flüssigkeit, ebenso wie in diesem der Schliessungsbogen einen bestimmten Widerstand, der einen schwächenden Einfluss auf die Stromstärke äussert.

Endlich wird aber durch den Strom selbst sowohl der flüssige Elektromotor der Kette, als auch, wenn in den Schliessungsbogen eine Flüssigkeit eingeschaltet ist, letztere chemisch zersetzt und die Bestandtheile derselben an den Uebergangspunkten des Stromes von den flüssigen zu den festen Theilen der Kette abgelagert, wodurch ein entgegengesetzt laufender Strom erzeugt wird, den man den Uebergangswiderstand oder die Polarisation der Kette nennt.

Die in der geschlossenen Kette vorkommenden Widerstände sind der Länge des Weges, den der elektrische Strom zu nehmen hat, direct, dem Querschnitt und der Leitungsfähigkeit desselben aber indirect proportional. Man erhält den reducirten Leitungswiderstand der Kette, wenn man die in derselben vorkommenden Widerstände in Bezug auf einen Draht von der Länge 1, dem Querschnitt 1 und dem Leitungsvermögen 1 ausdrückt. Die Stärke des elektrischen Stromes (S), den die geschlossene Kette giebt, verhält sich direct wie die elektromotorische Kraft (E) und umgekehrt wie der reducirte Leitungswiderstand (L), d. i.  $S = \frac{E}{L}$  (OHM's Gesetz).

Der reducirte Leitungswiderstand (L) der Kette besteht aus dem der Flüssigkeit ( $\lambda$ ) und dem des Schliessungsbogens (l);  $L = \lambda + l$ ; also ist

$$S = \frac{E}{\lambda + l}$$

Bei n Elementen ist aber die Stromstärke

$$S' = \frac{nE}{n\lambda + l},$$

also grösser als bei einem Elemente; wenn nun der reducirte Leitungswiderstand l im Schliessungsbogen verschwindend klein wird, dann ist die Stromstärke bei einem Elemente

$$S = \frac{E}{\lambda},$$

und bei  $n$  Elementen  $S' = \frac{nE}{n\lambda} = \frac{E}{\lambda}$ , also

$$S = S',$$

d. h. die Stromstärke eines Elements ist gleich der einer zusammengesetzten Kette, wenn der Leitungswiderstand des Schliessungsbogens eine verschwindende Grösse ist.

Vergleicht man zwei Elemente von verschiedener Oberflächengrösse miteinander: so ergibt sich die Stromstärke derselben als der Oberflächengrösse proportional, vorausgesetzt, dass der Leitungswiderstand im Schliessungsbogen ein verschwindend kleiner ist. Denn ist bei dem einen Elemente

$$S = \frac{E}{\lambda}$$

und bei dem andern die mit der Flüssigkeit in Berührung befindliche Oberfläche  $m$  mal grösser: so ist der Leitungswiderstand der Flüssigkeit nur  $\frac{\lambda}{m}$ , also

$$S' = \frac{mE}{\lambda};$$

daher verhalten sich die Stromstärken beider Elemente  $= 1 : m$ .

Dagegen stehen bei zwei gleich grossen Elementen, bei denen die festen Elektromotoren ungleich weit von einander abstehen, die Stromstärken in umgekehrter Proportion mit jenen Entfernungen. Bei demjenigen Elemente ist der Leitungswiderstand  $m$  mal grösser, bei dem die festen Elektromotoren  $m$  mal weiter auseinander stehen, als bei dem andern; also ist bei diesem

$$S = \frac{E}{\lambda}; \text{ bei jenem aber}$$

$$S' = \frac{E}{m\lambda}; \text{ folglich}$$

$$S : S' = 1 : \frac{1}{m} = m : 1.$$

Ebenso wird die Stromstärke um so grösser sein, je kürzer und dicker der Schliessungsbogen, und um so kleiner, je länger und dünner er ist. Man kann daher einen Strom durch Einschaltung eines verlängerbaren dünnen Drahtes beliebig schwächen (Rheostat).

Man misst die relative Stärke zweier Ströme entweder durch die Wirkung des Schliessungsdrahtes auf eine Magnetnadel (mittelst eines Galvanometers, einer Tangenten- oder Sinusbusssole), indem sie den Tangenten der Ablenkungswinkel proportional ist; oder durch die in gleichen Zeiten gewonnenen Volume Wasserstoff, welche ein in den Schliessungsbogen eingeschaltetes Voltmeter liefert und die ebenfalls den Tangenten der Ablenkungswinkel proportional sind.

Die Stromstärke ist noch wesentlich durch die Stärke der sogenannten Polarisation bedingt, die, wie oben angegeben wurde, in einem entgegengesetzt laufenden Strome besteht. Diese Gegenwirkung kann durch eine abgeänderte

Construction der Ketten bedeutend gemindert, wenn auch nicht ganz aufgehoben worden. Die neuern Ketten, die man im Gegensatz gegen die ältern constante nennt, da sie nicht, wie diese, durch Zersetzung der Flüssigkeit und Zuführung der Bestandtheile derselben zu den festen Elektromotoren einen schnell wachsenden Gegenstrom erzeugen, haben daher die ältern Constructionsweisen gänzlich verdrängt und werden jetzt nur noch allein angewendet. Es sind dies die DANIELL'schen, GROVE'schen und BUNSEN'schen Ketten.

Das DANIELL'sche Element besteht aus einem Kupferblechcylinder, der in Kupfervitriollösung und einem amalgamirten Zinkcylinder, der in verdünnter Schwefelsäure, wovon er nicht angegriffen wird, steht. Man verbindet diese beiden Combinationen leitend dadurch, das man den Kupfercylinder in ein Glas- oder Porzellangefäss stellt, die Vitriollösung hineingiesst und dann in denselben einen Becher von unglasirtem Steingut (die poröse Thonzelle) mit der verdünnten Schwefelsäure und dem Zinkcylinder hineinstellt. Durch Verbindung des Kupfers mit dem Zink ausserhalb der Flüssigkeit vollendet man die Schliessung. Der Strom geht im Schliessungsbogen vom Kupfer zum Zink. Zusammengesetzte Ketten stellt man auf die Weise aus mehreren Elementen zusammen, dass man das Zink des einen Elements mit dem Kupfer des zweiten u. s. f. verbindet. Beim Schliessen der Kette zerlegen sich gleichzeitig Kupfervitriol und Wasser in den Flüssigkeiten, die Schwefelsäure des erstern und der Sauerstoff des letztern gehen mit dem negativen Strome unter der Flüssigkeit vom Kupfer bis zum Zink, an dessen Oberfläche schwefelsaures Zinkoxyd gebildet wird, das sich auflöst; das Kupferoxyd und der Wasserstoff begeben sich mit dem positiven Strome vom Zink zum Kupfer und bilden an dessen Oberfläche im Augenblicke des Freiwerdens Wasser und Kupfer, welches letztere sich an dem Kupfercylinder ansetzt. Auf diese Weise wird durchaus jeder Ansatz eines fremden Körpers gemieden, der mit den festen Elektromotoren einen Gegenstrom bilden könnte.

Das GROVE'sche Element ist in der Construction dem DANIELL'schen ähnlich, nur in der Wahl des einen festen und flüssigen Elektromotors verschieden. In dem äussern Gefässe befindet sich ein Cylinder von amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure; in der porösen Thonzelle aber eine an einem Thondeckel hängende dünne Platinplatte in stärkster Salpetersäure. Hier geht der Strom vom Platin aus. Zerlegt wird hier durch den Strom nur Wasser, dessen Sauerstoff am Zink wieder auflösliches schwefelsaures Zinkoxyd giebt, dessen Wasserstoff aber am Platin im Augenblicke des Freiwerdens durch die Salpetersäure in Wasser verwandelt wird, wodurch diese salpetrige Säure giebt. Um das Entweichen der letztern, die das Athmen erschwert, zu verhindern, ist es gut, die Deckel der Thonzellen möglichst schliessend zu machen.

Das BUNSEN'sche Element enthält nur Kohle, anstatt des Platins, sonst alle übrigen Elektromotoren des GROVE'schen. Die Kohle stellt man in Gestalt hohler Cylinder aus Pulver backender Steinkohlen mit Kokspulver gemengt durch Brennen in Formen dar, und giebt ihr noch grössere Festigkeit und Dichtigkeit dadurch, dass man sie in Zuckerwasser taucht, trocknet und in der Form ausglüht. Der Kohlencylinder steht in Salpetersäure und trägt am obern Ende einen Metallring, durch den er mit dem amalgamirten Zink der porösen Thonzelle, die ringsum von der Kohle umgeben ist, in Verbindung

gebracht wird. Auch hier wird die Entstehung der Polarisation ebenso wie beim GROVE'schen Elemente gemieden.

Schaltet man in den Schliessungsbogen einer constanten Kette eine zersetzbare Flüssigkeit ein: so wird durch die an den Polarplatten abgeschiedenen Stoffe dennoch die Polarisation erregt. Man hat bei der Berechnung der Stromstärke ihren Betrag von der elektromotorischen Kraft, als derselben direct entgegengesetzt, abzuziehen. Hiernach wird, wenn man durch P die Polarisation bezeichnet, der Ausdruck für die Stromstärke bei n Elementen:

$$S = \frac{nE - P}{n\lambda + 1}.$$

Bei der GROVE'schen und BUNSEN'schen Kette ist, wenn die aus Platin bestehenden Polarplatten in verdünnter Schwefelsäure stehen (wie beim Voltmeter),  $P = 1,6E$ , bei der DANIELL'schen Kette aber  $= 3E$ , wesshalb zur Wasserzersetzung eine Kette von wenigstens 2 GROVE'schen oder BUNSEN'schen und 4 DANIELL'schen Elementen erforderlich ist.

Die Wirkungen galvanischer Ströme sind theils physiologische, theils physikalische, theils chemische.

Die physiologischen Wirkungen galvanischer Ströme zeigen sich ebensowohl an Elementen, als an Batterien, an jenen, wo schon ein geringer Grad der Spannung genügt, an diesen, wo eine höhere Spannung erforderlich ist. Kurz zuvor getödtete Thiere, besonders Amphibien, gerathen in Zuckungen, wenn man ein Stück derselben, z. B. die Wirbelsäule eines Frosches mit einem daran sitzenden Schenkel zum Schliessen eines Elements gebraucht. Man nimmt einen bestimmten Geschmack wahr, wenn man die Zunge zwischen zwei feste Elektromotoren bringt und diese mit einander berührt. Schliesst man Apparate stärkerer Spannung durch die befeuchteten Hände, so entstehen starke Erschütterungen in den Handgelenken, und geschieht die Schliessung durch die Schläfe, so bemerkt man neben der Zuckung bei verschlossenen Augen ein blitzähnliches Licht. Die Erschütterungen wiederholen sich, so oft man die Schliessung unterbricht, und können durch häufiges Schliessen und Oeffnen der Kette bis zur Unerträglichkeit gesteigert werden. Man bemerkt beim jedesmaligen Oeffnen eine stärkere Wirkung, als beim Schliessen, was in der Entstehung eines Inductionstromes (des sogenannten Extrastromes) seinen Grund hat, der nur im Schliessungs- und Oeffnungsmoment entsteht, zwar von unendlich kleiner Zeitdauer ist, aber wegen seines Verlaufs (beim Schliessen dem Hauptstrom entgegengesetzt) in jenem Falle den Hauptstrom schwächt, in diesem ihn verstärkt, da er alsdann mit dem Hauptstrom gleichläuft.

Die physikalischen Wirkungen galvanischer Ströme bestehen in der Erzeugung von Wärme, Licht und Magnetismus.

Wärmeerzeugung bemerkt man an den Schliessungsdrähten galvanischer Apparate, die selbst glühen und dadurch schmelzen oder verbrennen können. Auch kleine Mengen flüssiger Körper, die in den Schliessungsbogen eingeschaltet sind, können durch den galvanischen Strom bis zum Sieden erhitzt werden. Die stattfindende Erwärmung ist dem Widerstande proportional, den der erwärmte Körper dem Strome entgegengesetzt, und daher bei dünnen Schliessungsdrähten bedeutender als bei dicken; auch steht sie in Proportion mit den Quadraten der Stromstärken. Die galvanische Wärmeerzeugung hat

man zur gefahrlosen Entzündung von Minen, beim Stein- und Eis Sprengen u. dgl. benutzt, indem man die von hinreichend starken Batterien ausgehenden Schliessungsdrähte mitten in der Pulverkammer durch ein dünnes Stück Platindraht verbindet.

Beim Schliessen galvanischer Ketten entsteht wegen der geringen Spannung und des dem Hauptstrome entgegengesetzten Extrastromes kein elektrischer Funken, wohl aber beim Oeffnen, weil hierbei der Extrastrom dem Hauptstrome sich hinzu addirt. Beim Oeffnen geschlossener, kräftigerer Ketten bis auf sehr geringe Entfernung kann die Lichterscheinung eine dauernde werden, weil kleine, von dem Metall des Schliessungsdrahtes losgerissene Theilchen, glühend von der einen zur andern Seite geführt, eine fortwährende Schliessung des Apparats veranlassen. Die lebhafteste Lichtentwicklung zeigt sich an Spitzen harter, gut leitender Kohle, die man bis zur gegenseitigen Berührung bringt und dadurch den Apparat schliesst (galvanische Sonne); auch hierbei dauert die Schliessung durch einen glänzenden Lichtbogen abgerissener Kohlentheilchen fort, wenn die Spitzen sich etwas von einander entfernt haben.

Die magnetischen Wirkungen des galvanischen Stromes (Elektromagnetismus) geben sich schon an dem oben erwähnten Galvanometer zu erkennen. Eine Magnetnadel stellt sich rechtwinklig zur Richtung des Stromes. Es ist, um die Lage der Pole zu behalten, für das Gedächtniss erleichternd, sich mit dem Strome schwimmend in den Stromleiter zu denken, wenn der Strom von Süden nach Norden geht, und das Auge dem Nordpol der Magnetnadel zuzuwenden. Die Ablenkung des letztern erfolgt dann bei allen Stellungen der Nadel zum Strome stets gegen die linke Hand. Dadurch, dass man den Strom durch Kupferdraht leitet, der mit isolirendem Ueberzuge versehen (mit Seide besponnen oder mit Baumwolle und dann in heisses Wachs getaucht) und zu einer vertikalen Rolle aufgewunden ist, zwischen der die Magnetnadel sich befindet, verstärkt man die Wirkung des Stromes auf die Nadel (Multiplicator). Durch Anwendung einer astatischen Nadel (zweier in einer Vertikalebene über einander mit verwechselten Polen an einem Stäbchen befestigter und an einem Seidenfaden aufgehängener Magnetnadeln), deren obere Nadel über dem Multiplicator, deren untere aber in demselben hängt, beseitigt man den Einfluss des Erdmagnetismus auf die Stellung der Magnetnadeln und bewirkt zugleich eine leichtere Drehung, indem nun noch die Aussenseite des Multiplicators gleichzeitig auf die obere Nadel wirkt.

Ein Kupferdraht, der auf einem hohlen Cylinder schraubenförmig aufgewunden und dessen Enden dergestalt nach der Mitte zurückgebogen werden, dass sie, in zwei übereinander liegenden Pfannen ruhend, eine freie, horizontale Drehung des Schraubendrahtes gestatten, giebt einen einer Magnetnadel ähnlichen Apparat, wenn man den Strom aus einer Pfanne durch den Schraubendraht in die andere leitet. Der Schraubendraht stellt sich dann durch den Einfluss des Erdmagnetismus in den magnetischen Meridian. An demjenigen Ende des Schraubendrahtes liegt der Südpol, dessen letzte Schraubenwindung, wenn man sie dem Gesichte zukehrt, ebenso vom Strome durchlaufen wird, wie die Zeiger auf einem Zifferblatte sich bewegen, nämlich von der Linken zur Rechten. An dem Ende, wo der Strom in der entgegengesetzten Richtung, nämlich von der Rechten zur Linken sich bewegt, liegt der Nordpol des Schraubendrahtes.



Ein Stahlstab, den man in einen vom Strome durchlaufenen Schraubendraht so hineinlegt, dass er nirgends die Windungen berührt, erhält dadurch bleibenden Magnetismus, ein Eisenstab dagegen nur so lange dauernden, als der Strom anhält (Elektromagnet). Die Lage der Pole ist mit der der Pole des Schraubendrahts zusammenfallend, also conform der Stellung der Magnetnadel zum Schliessungsdrahte der Kette.

Die am häufigsten benutzte Form der Elektromagnete ist die der Hufeisen, die aus cylindrischen Eisenstäben gebogen und durch eine Platte von Eisen (Anker) geschlossen werden. Den Strom leitet man, wie beim Schraubendraht, in isolirten Kupferdrahtwindungen um das Hufeisen, wodurch die Lage der Pole gleichnamig mit denen der Windungen ausfällt. Die magnetische Kraft eines Elektromagnets in die Ferne wächst mit der Zahl der Windungen und ist bei gleicher Stromstärke und gleicher Zahl der Windungen dieselbe. Windungen von dünnem Kupferdrahte erfordern daher zur Hervorbringung gleicher Kraft eine stärkere Kette, als solche von dickem. Die Tragkraft eines Elektromagnets, d. h. die Kraft, welche zum Abreissen des den Elektromagnet unmittelbar berührenden Ankers erfordert wird, ist dagegen weit bedeutender, als die Wirkung desselben in eine, wenn auch nur sehr geringe Ferne.

Da in Elektromagneten der Magnetismus nur so lange dauert, wie der denselben erregende Strom: so kann durch Unterbrechung des letztern der Anker des Elektromagnets sofort zum Abreissen, durch Wiederschliessen des Stroms aber zum Anziehen gebracht werden. Die beim Schliessen und Oeffnen des Stroms stattfindende Anziehung und Abreissung des Ankers hat man zur Hervorbringung hin- und hergehender, wie auch drehender Bewegungen benutzt. Zu solchen Zwecken, zu denen man einer bedeutenden bewegenden Kraft bedarf, ist der Elektromagnetismus unanwendbar, weil sich die Grösse derselben nach dem Zinkverbrauche in der Kette richtet und daher, mit andern bewegenden Kräften verglichen, viel zu kostbar wird. Aber wo schon eine geringe Kraft genügt, noch dazu, wenn dieselbe aus grosser Ferne momentan in Thätigkeit gesetzt werden soll, da ist der Elektromagnetismus von nichts übertroffen. Man braucht ihn daher zur Bewegung solcher Maschinen, die nur geringen Widerstand bieten und sich gleichzeitig bewegen sollen, wie übereinstimmend gehende Uhren; zum Chronoskop, einem Uhrwerk, das sehr kleine Zeittheile angiebt und dazu bestimmt ist, das Zeitintervall zu messen, das vom Beginn bis zum Ende einer eine kurze Zeit dauernden Bewegung verläuft; endlich zur elektrischen Telegraphie, mittelst der man durch in weiten Fernen bewegte Elektromagnete in kürzester Zeit Zeichen geben kann.

Die chemischen Wirkungen galvanischer Ströme geben sich durch die Zersetzung chemischer Verbindungen kund (Elektrolyse).

Jeden zusammengesetzten Körper, den man elektrolysiren kann, nennt man einen Elektrolyten. Es ist dazu erforderlich, dass er mittlere Leitungsfähigkeit für Elektrizität besitzt, flüssig und von binärer Zusammensetzung ist und nur aus einem Aequivalent eines jeden seiner Bestandtheile besteht. Vollkommene Elektrizitätsleiter (wie Metallegirungen) und Nichtleiter der Elektrizität (wie die meisten organischen Körper) sind daher keine Elektrolyten, eben so wenig Körper, in denen ein Aequivalent eines Bestandtheils mit mehreren des andern verbunden sind (wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Ammoniak). Der flüssige Zustand wird erfordert, weil die Elektrolyse eine Beweg-

lichkeit der kleinsten Theilchen voraussetzt; man pflegt daher gewöhnlich wässrige Auflösungen anzuwenden, bei denen dann die Elektrolyse des Wassers gleichzeitig mit der des Elektrolyten stattfindet, häufig aber auch bei darin vorhandenen nichtelektrolytischen Körpern secundäre chemische Prozesse veranlasst.

Taucht man die Pole eines galvanischen Apparats (die man gewöhnlich der Unangreifbarkeit wegen in Platinplatten ausgehen lässt) in einen flüssigen oder aufgelösten Elektrolyten: so zersetzt sich derselbe in seine beiden Bestandtheile, deren einen man am positiven Pole (der Anode), deren andern am negativen Pole (der Kathode) erscheinen sieht, wesshalb man jenen den elektronegativen (Anion), diesen den elektropositiven Bestandtheil (Kation) nennt. Eine Bewegung ist in der zwischen den Polen befindlichen Flüssigkeit deshalb nicht wahrzunehmen, weil in derselben eine Verschiebung der ungleichartigen Atome nach entgegengesetzten Seiten stattfindet, wodurch nur an den Polarplatten die herausgeschobenen ungleichartigen Atome sich zeigen, in der Flüssigkeit aber die in Zersetzung begriffene Verbindung in jedem Augenblicke wieder erzeugt wird.

Die Quantität des Elektrolyten, die durch einen galvanischen Strom in einer gewissen Zeit zerlegt wird, hängt von der Stromstärke ab und ist derselben proportional. Da der Elektrolyt in gleiche Aequivalente seiner Bestandtheile zerlegt wird: so kann man auch das Maass oder Gewicht eines jeden derselben als Maass für die Stromstärke (das Elektrizitätsquantum) betrachten (Voltmeter). Aber diese Quantität der Zersetzung findet nicht nur in der in den Schliessungsbogen eingeschalteten Flüssigkeit, sie findet auch in jeder Zelle des galvanischen Apparats statt, so dass für jedes im Schliessungsbogen elektrolytisch erhaltene Aequivalent irgend einer Verbindung in jeder Zelle des Apparats ein Aequivalent Zink galvanisch aufgelöst wird. Der galvanische Strom führt also in seinem ganzen Verlaufe, wo er auf Elektrolyten trifft, Quantitäten der Bestandtheile derselben mit sich, die im Gewichtsverhältnisse der Aequivalente stehen und, in gleichen Zeiten bestimmt, als Maasse der Stromstärke dienen können.

Die wissenschaftliche Chemie, wie die Technik, verdanken den elektrolytischen Wirkungen galvanischer Ströme viele bedeutende Entdeckungen, von denen später am gehörigen Orte die Rede sein wird. Durch Elektrolyse hat man eine ganze Reihe von Metallen dargestellt, deren Abscheidung bis jetzt auf eine andere Weise noch nicht gelingen wollte. Die Galvanoplastik, oder die Kunst, Formen mit Metallen durch galvanischen Niederschlag zu füllen, die Galvanographie oder die Kunst, von Zeichnungen unmittelbar zum Druck bestimmte Kupferplatten abzunehmen, die Galvanostegie oder die Kunst, Metalle mit andern Metallen zu überziehen, die Galvanokaustik oder die Kunst, Metalle durch galvanische Ströme anzuätzen, und die Galvanochromie oder die Kunst, auf Metallen farbige galvanische Ueberzüge zu erzeugen, sind in neuerer Zeit Zweige der Industrie geworden, die zum Theil in ihrer Ausbildung schon sehr weit fortgeschritten sind.

Elektrizitätserregung durch chemische Prozesse. Bei der chemischen Verbindung verschiedenartiger Stoffe wird Elektrizität entwickelt. Wenn man z. B. Kohle oder Wasserstoff verbrennt: so geben diese Stoffe negative Elektrizität ab, während der Sauerstoff positive wahrnehmen lässt. Zwei durch eine poröse Scheidewand getrennte Gefässe, worin sich Salpeter-

säure und Aetzkaliösung befindet, geben, wenn sie durch Platindrähte mit dem Galvanometer in Verbindung gesetzt werden, einen Strom, der von der Säure zum Alkali geht und so stark werden kann, dass er Wärme erregt und beim Oeffnen der Kette einen Funken giebt. Bei der chemischen Verbindung geben also die sich vereinigenden Stoffe die entgegengesetzte von derjenigen Elektrizität ab, die sie der Elektrolyse zufolge haben müssen.

Elektricitätserröguno durch physiologische Prozesse. In lebenden oder eben getödteten Thieren zeigen sich ebenfalls galvanische Ströme, deren Ursprung wohl auf die gegenseitige Berührung von Nerven, Muskeln und Blut zurückzuführen, deren Richtung aber durch verschiedenartige Spannung der Muskeln veränderlich ist. Durch leitende Verbindung des Querschnitts eines Muskels oder Nervs mit dem Längenschnitte desselben erhält man einen von jenem zu diesem gehenden Strom, der, durch ein empfindliches Galvanometer geleitet, eine Ablenkung der Magnetnadel bewirkt. Bei einem lebenden oder eben getödteten Frosche geht, wie auf diese Weise gezeigt werden kann, der Strom vom Fuss zum Becken (Froschstrom). Verbindet man ein mit sehr langem Multiplicatordraht versehenes Galvanometer mit zwei Gläsern mit Salzwasser, und taucht in diese die gleichnamigen Finger beider Hände: so zeigt sich keine Bewegung an der Nadel; aber wenn man den einen Finger krümmt und die Muskeln derselben Körperseite anspannt, so erfolgt sogleich ein Ausschlag, der auf einen von der Hand zur Schulter gehenden Strom deutet. Der Strom geht in der entgegengesetzten Richtung, wenn man die Muskeln der andern Körperseite in den Spannungszustand versetzt.

Sehr bedeutend sind die elektrischen Entladungen, die gewisse Fische, wie der Zitterrochen, der Zitteraal und der Zitterwels nach Willkür an Elektrizitätsleiter abgeben können. Diese Thiere sind mit eigenthümlich construirten Organen ausgerüstet, die zur Verstärkung der elektrischen Wirkungen zu dienen scheinen und in platten, übereinander liegenden Hautzellen bestehen, die mit gallertartiger Flüssigkeit gefüllt sind, und in denen sich auf einer Seite jeder Lamelle viele Blutgefäße, auf der andern viele von der Wirbelsäule oder dem Gehirn ausgehende Nervenäste verzweigen. Beim Zitterrochen liegen zwei solcher Organe symmetrisch im Vordertheile des Körpers vom Rücken zum Bauche, beim Zitteraal vier der Länge nach vom Kopfe zum Schwanze. Verbindet man beim Zitterrochen den Rücken mit dem Bauche durch einen Leiter: so zeigt sich ein von jenem zu diesem gehender Strom; durch Berührung einer Rücken- mit einer Bauchstelle mit den beiden Händen erhält man einen heftigen Schlag, der sich rasch auf einander wiederholen kann, bis das Thier erschöpft ist und zur Wiedergewinnung seiner Kraft der Ruhe bedarf. Im Wasser, als einem Leiter, erfolgt der Schlag schon in einer geringen Entfernung vom Körper, in der Luft aber, als einem Nichtleiter, bedarf es der unmittelbaren Berührung. Beim Zitteraal, der eine weit grössere Kraft besitzt, geht der Strom vom Kopf zum Schwanz, und der Schlag ist um so heftiger, je weiter die beiden berührten Punkte aus einander liegen. Daher krümmt sich dieser Fisch auch um die Thiere, welche er treffen will, um sie gleichzeitig mit Kopf und Schwanz berühren zu können.

Thermoelektricität. In einem Ringe, der aus zwei verschiedenartigen Metallen zusammengelöthet ist, entsteht ein schwacher elektrischer Strom, wenn man die eine Löthstelle erwärmt oder die andere abkühlt. Die Metalle kann man in eine Reihe (thermoelektrische Reihe) ordnen, in der jedes

vorausgehende, mit einem nachfolgenden zum Ringe zusammengelöthet, an der erwärmten Löthstelle den Strom auf dieses übergehen lässt. Die thermoelektrische Reihe ist: Wismuth, Nickel, Neusilber, Platin, Messing, Blei, Zinn, Kupfer, Gold, Silber, Zink, Eisen, Antimon. Die beiden Endglieder der Reihe geben mit einander verbunden die stärkste Wirkung; dagegen entsteht um so geringere, je näher sie einander stehen. Eine verstärkte Wirkung wird dadurch erlangt, dass man dünne Stäbchen von Wismuth und Antimon im Zickzack an einander löthet, so dass die abwechselnden Löthstellen nach der einen, die zwischenliegenden nach der andern Seite gerichtet sind (Thermosäule). Durch Verbindung des äussersten Wismuth- mit dem äussersten Antimonende durch ein Galvanometer, dessen Multiplicatordraht von nicht zu geringer Dicke und mässiger Länge ist, erhält man einen Thermomultiplicator, der das empfindlichste Differenzialthermometer ist, das man kennt. Erwärmt man nämlich die auf der Seite der Thermosäule liegenden Löthstellen, auf der die Löthstelle des freien Wismuthstäbchens sich befindet: so addiren sich alle elektrischen Ströme und kommen aus dem Antimonende heraus; umgekehrt bildet sich ein verstärkter Strom aus dem Wismuthende, wenn man die entgegengesetzte Seite erwärmt. Zu den Untersuchungen über strahlende Wärme ist der Thermomultiplicator unentbehrlich geworden; zu diesem Zwecke schwärzt man die Löthstellen beider Seiten mit Russ und fasst diese durch konische Schirme ein.

Elektrische Ströme erwärmen und kühlen die Löthstellen zweier verbundenen Metalle in entgegengesetztem Sinne, wie die Erwärmung die elektrischen Ströme hervorruft. Schliesst man zwei zusammengelöthete Wismuth- und Antimonstäbchen so in die Kugel eines Luftthermometers, dass man schwache elektrische Ströme durch dieselben gehen lassen kann: so zeigt das Thermometer Erwärmung an, wenn der Strom vom Antimon zum Wismuth und Abkühlung, wenn er von diesem zu jenem geht.

Elektricitäts-erregung durch galvanische Induction. Galvanische Ströme erregen in geschlossenen metallenen Leitern beim Schliessen und Oeffnen der Kette, ebenso beim Annähern des geschlossenen Leiters an den Strom und Entfernen desselben von letzterem, Ströme von momentaner Dauer. Beim Schliessen und Annähern entsteht ein entgegengesetzter, beim Oeffnen und Entfernen ein gleichlaufender Strom, dessen Stärke sich nach der Stärke des Hauptstroms richtet. Man wendet die Inductionsströme hauptsächlich zu erschütternden Wirkungen auf den lebenden Organismus an, und zwar mittelst einer Inductionsrolle, d. h. eines Cylinders, auf den ein starker, mit der galvanischen Kette in Verbindung stehender Multiplicatordraht aufgewickelt ist, über den wiederum ein dünnerer und längerer Draht so aufgewunden wird, dass seine beiden freien Enden durch den lebenden Körper geschlossen werden können. So oft die Kette geöffnet und geschlossen wird, nimmt das schliessende Individuum eine heftige Zuckung wahr. — Auch der oben schon erwähnte Extrastrom, der im Schliessungsdrahte des galvanischen Apparats selbst beim Schliessen und Oeffnen entsteht, ist ein Inductionsstrom, der eben so verläuft, wie die ausserhalb des Schliessungsdrahts entstehenden.

Magneto-*elektricität*. Dadurch, dass man einen geschlossenen metallenen Leiter dem Pole eines kräftigen Stahlmagnets oder Elektromagnets nähert oder davon entfernt, werden ebenfalls in dem Leiter ein hin- oder ein hergehender Strom erzeugt. Es lässt sich die Entstehung und der Verlauf

dieses magnetoelektrischen Inductionsstroms mit dem der galvanischen Inductionsströme identificiren, wenn man einen Magnet nach Analogie des oben bei den magnetischen Wirkungen des galvanischen Stroms erwähnten Schraubendrahts als einen Cylinder betrachtet, in dem ein elektrischer Strom, so wie im Schraubendrahte circulirt, d. h. so dass auf der Südpolfläche der Strom von der Linken zur Rechten, auf der Nordpolfläche von der Rechten zur Linken geht. Diese Vorstellungsweise ist eben so auf Stahlmagnete, wie auf Elektromagnete anwendbar. Das Annähern und Entfernen eines geschlossenen Leiters an den Pol eines Stahlmagnets muss daher in eben demselben Sinne einen Inductionsstrom in dem Leiter erregen, wie das Entstehen oder Aufhören des Magnetismus eines Elektromagnets in einem Leiter, der um letztern gewickelt ist. Ein eiserner Anker, der beim Annähern an die Pole eines Stahlmagnets zum Magnete wird, beim Entfernen aber wieder seinen Magnetismus verliert, lässt sich mit einem Elektromagnete vergleichen; in einem in sich geschlossenen, um einen Anker gewickelten Drahte muss also beim Annähern und Entfernen des Ankers an die und von den Polen des Stahlmagnets ebenfalls ein Inductionsstrom auftreten. Aus diesen Inductionsströmen erklärt sich die auffallend verstärkte Wirkung galvanischer, um einen Elektromagnet circulirender Ströme, die sich bei Unterbrechung des Stroms (wodurch auch der Magnetismus aufhört) wahrnehmen lässt: ebenso die erhöhte Stärke des galvanischen Inductionsstroms einer Inductionsrolle bei der Unterbrechung des Stromes, wenn in die Rolle ein aus isolirten Eisendrähten bestehendes Bündel geschoben worden war.

Zür Erzeugung kräftiger magnetoelektrischer Inductionsströme bedient man sich der magnetoelektrischen Maschinen, die man von sehr verschiedener Construction hat. In allen sind Hufeisenmagazine von Stahlmagneten die inducirende Kraft. Jedes Magazin hat einen eisernen, hufeisenförmig gestalteten Anker, dessen beide Schenkel mit langen Drahtrollen bewickelt sind. Diese auf einer drehbaren Achse sitzenden Anker lassen sich durch Drehung der Achse den Polen der Magnete schnell nähern und wieder davon entfernen, wodurch in den Drahtrollen hin- und hergehende Inductionsströme erregt werden. Die sämmtlichen Enden der Drahtrollen sind daher dergestalt auf der Achse verbunden, dass sie von da in demselben Sinne in den Schliessungsbogen geleitet werden können. Durch eine Verschiebung der Drahtenden kann man bewirken, dass entweder alle Ströme der Rollen zugleich in demselben Sinne in den Schliessungsbogen treten, oder auch, dass der Strom der einen Rolle nach dem der andern den Schliessungsbogen passirt. Im erstern Falle zeigt sich der Apparat besonders physikalisch und chemisch, in letzterm physiologisch wirksam. Die durch magnetoelektrische Maschinen erzeugten Ströme sind zu denselben Versuchen anwendbar, zu denen galvanische Ströme benutzt werden; man spart dabei den Verbrauch an Elektromotoren, bedarf aber einer stetigen bewegenden Kraft, die daher diese Apparate für langdauernde Versuche oder Anwendungen nur unter besondern Umständen geeignet macht.

8. Magnetische Erscheinungen. Magnetismus nennt man die Ursache eines unableitbaren Zustandes gewisser Körper, in welchem sie fähig sind, sich ähnlich wie elektrische Körper, unter einander anzuziehen und abzustossen, und Magnete diejenigen Körper, welche sich in dem erwähnten Zustande befinden. Wenn man nach der im vorigen Abschnitt entwickelten An-

sicht sich einen Magnet als einen Körper vorstellt, in dem ein elektrischer Strom in einer gewissen Richtung circulirt: so erklärt sich die Anziehung und Abstossung zweier Magnete durch die anziehende und abstossende Wirkung der darin vorhandenen elektrischen Ströme aufeinander, die man an solchen in dem Sinne nachweisen kann, dass zwei gleichlaufende Ströme sich anziehen und zwei entgegengesetzt laufende sich abstossen.

Man unterscheidet natürliche und künstliche Magnete, oder solche, in denen Magnetismus von Natur vorhanden ist, und solche, in denen er erst durch künstliche Behandlung erregt wird.

Natürliche Magnete liefert nur der Magneteisenstein (Eisenoxyduloxyd), wenn er in der Grube an einer frei hervorragenden Stelle lange Zeit hindurch in unveränderter Lage dem Einflusse des Erdmagnetismus ausgesetzt gewesen ist. Man bemerkt alsdann an ihm zwei oder mehrere Pole, d. i. Punkte, an denen die anziehende oder abstossende Kraft ihr Maximum hat. Liegen an entgegengesetzten Stellen eines Stückes Magneteisenstein zwei entgegengesetzte Pole (ein Nord- und ein Südpol), dann sagt man, dass das Stück geordnete Polarität habe. Der geordnete polare Magnetismus verstärkt sich und der ungeordnete wird zum geordneten, wenn man ein Stück Magneteisenstein armirt, d. h. an den Polen hervorragende Eisenplatten befestigt, die man an ihren Enden durch ein angelegtes Stück Eisen (Anker), das mit einer angehängten, allmählig zu belastenden Schale versehen ist, verbindet.

Künstliche Magnete verfertigt man gewöhnlich von gehärtetem Stahl, selten nur von Nickel, giebt ihnen die Form von Stäben oder Hufeisen und magnetisirt sie durch Bestreichen mit den Polen anderer magnetischer Stäbe oder Hufeisen nach den Methoden des einfachen, Doppel- oder Kreisstrichs, wodurch immer an der zuletzt berührten Stelle ein ungleichnamiger Pol hervorgerufen wird. Da die Magnetisirung nicht tief in den Stahl eindringt: so fügt man stärkere und grössere Magnete aus dünnen Stäben oder Hufeisen zusammen, deren jedes man auf beiden Seiten magnetisirt und dann mit den gleichnamigen Polen aufeinandergelegt befestigt (magnetische Magazine).

Eine magnetische Stahladel (Magnetadel), welche horizontal frei schwebend aufgehängt ist, nimmt eine bestimmte Stellung an, in die sie bei stattfindender Ablenkung immer wieder zurückkehrt. Sie wird vom Erdmagnetismus gerichtet. Man nennt denjenigen Pol der Magnetadel den Nordpol, der gegen den Norden, und denjenigen den Südpol, der gegen den Süden der Erde gewendet ist. Der Nordpol einer Magnetadel wird aber vom Südpol eines Magnetstabes, der Südpol der Nadel vom Nordpol des Stabes angezogen, Nordpol der Nadel und des Stabes, sowie die Südpole beider stossen sich ab. Man drückt sich daher nicht consequent aus, wenn man dem gewöhnlichen Gebrauche zufolge die sich anziehenden Pole der Erde und eines Magnets gleichnamig bezeichnet, während die ihnen inwohnende magnetische Kraft eine ungleichnamige ist. Wenn man aber von der Anziehung und Abstossung von Magneten unter einander spricht, dann sagt man: gleichnamige (feindliche) Pole stossen sich ab, ungleichnamige (freundschaftliche) Pole dagegen ziehen sich an.

Die Richtung einer horizontal schwebenden Magnetadel bezeichnet den magnetischen Meridian eines Orts. Es fällt dieser nur selten mit dem geographischen Meridian zusammen, gewöhnlich schneiden sich beide unter

einem sich sehr allmählig verändernden Winkel, den man die magnetische Declination (Abweichung) des Orts nennt. Man nennt sie westliche Declination, wenn der Nordpol der Magnetnadel gegen Westen, und östliche, wenn er gegen Osten von dem geographischen Meridian abweicht. Die genaue Kenntniss dieser Declinationen ist für die in der Schifffahrt allgemein gebräuchliche Anwendung des Kompasses der genauen Richtung wegen von grosser Wichtigkeit, wesshalb man sie durch Isogonen (Linien gleicher westlicher oder östlicher Abweichung) auf besondern Karten graphisch darstellt.

Magnetnadeln, die wie ein Wagebalken unterstützt sind, liegen nur an wenigen Orten horizontal, an den meisten Orten der Erde senken sie sich mit dem Nord- oder Südpole. Man nennt die Inclination eines Orts denjenigen Winkel, den die auf den magnetischen Meridian gestellte Inclinationsnadel mit dem magnetischen Meridian des Orts macht. Orte, an denen die Inclination 0 ist, liegen unter dem magnetischen Aequator; solche, an denen die nördliche oder südliche Inclination einen gleichen Betrag hat, bestimmen die Isoklinen. Die Inclination von  $90^{\circ}$  giebt die magnetischen Pole der Erde an.

Für die Construction der Galvanometer gebraucht man Nadeln, die vom Erdmagnetismus nicht gerichtet werden. Man verfertigt sie aus zwei gleich stark magnetisirten Stahlnadeln, die an einem senkrechten Stäbchen horizontal und in einer Vertikalebene parallel über einander mit verwechselten Polen befestigt werden. Eine solche astatiche Nadel wird dann mittelst des Stäbchens an einem Seidenfaden aufgehangen.

Bei einem gut gestrichenen Magnetstabe oder Hufeisen liegen Nordpol und Südpol an den beiden Enden. Beim Durchbrechen erhält man an der Bruchstelle abermals zwei freundschaftliche Pole und zwar die entgegengesetzten von den an den Enden liegenden. Die magnetische Kraft in den Polen der Bruchstücke hat aber bedeutend abgenommen. Da nun bei fortgesetztem Zerbrechen stets an der Bruchstelle freundschaftliche, den äussern entgegengesetzte Pole zum Vorschein kommen, und die magnetische Kraft derselben fortwährend abnimmt: so muss man sich von der Anordnung des Magnetismus in einem Magnete die Vorstellung machen, dass jedes Molekül desselben zwei Pole hat, dass alle Moleküle in der Richtung der Achse des Magnets mit den freundschaftlichen Polen und in jeder auf die Achse senkrechten Richtung mit den gleichnamigen Polen an einander hängen. Daraus folgt, dass die Gesamtwirkung aller Nordpole der Moleküle am Südpole des Magnets beginnt und gegen den Nordpol des Magnets stetig wächst, in letzterm aber ihr Maximum erreicht, und dass dasselbe hinsichtlich der Südpole beim Nordpol des Magnets anfängt und im Südpole des Magnets zum Maximum gelangt. In der Mitte des Magnets heben sich aber die gleichen, nach entgegengesetzten Seiten wirkenden Kräfte dergestalt auf, dass daselbst die Kraft 0 entsteht, daher man diesen Punkt auch den Indifferenzpunkt nennt. Von ihm an nach beiden Polen hin zeigt sich die Differenz beider Kräfte in stetigem Wachsthum; in der Nordpolhälfte herrscht die Nordkraft, in der Südpolhälfte die Südkraft vor.

Die magnetische Kraft prüft man entweder in unmittelbarer Berührung — Tragkraft, oder hinsichtlich ihrer Wirkung in die Ferne — magnetische Intensität.

Die Tragkraft heisst absolut, wenn sie das Gewicht angiebt, das ein Magnet zu tragen vermag; relativ, wenn man das Gewicht des Magnets als Einheit betrachtet und das, was er trägt, in dieser Einheit ausdrückt. Die absolute Tragkraft ist bei magnetischen Magazinen und besonders bei Elektromagneten sehr bedeutend, bei natürlichen Magneten nur gering; umgekehrt ist aber bei letztern die relative Tragkraft sehr gross und die absolute nur gering. Man hat kleine nur einige Grane wiegende natürliche Magnete gekannt, deren relative Tragkraft 250 betrug, während eine Tragkraft von 5 bis 10 bei Stahlmagneten schon etwas Ausserordentliches ist.

Die magnetische Intensität bestimmt man durch die Zahl der Schwingungen, die eine horizontal frei schwebende Magnetnadel in einer gewissen Zeit macht, indem sie dem Quadrate der Schwingungszahl proportional ist. Auch die verschiedene Intensität des Erdmagnetismus wird auf diese Weise bestimmt; man hat so gefunden, dass die geringste Intensität desselben an einer Stelle des südlichen atlantischen Oceans zwischen Südamerika und Afrika vorhanden ist, während sie gegen den Norden der Erde langsamer als gegen den Süden wächst, dort etwa den 2,5fachen, hier aber den 3fachen Betrag des Minimums erreicht. Eine Karte, welche in graphischer Darstellung alle Orte gleicher Intensität durch Linien verbunden wiedergibt, nennt man eine Karte der Isodynamen.

Die Kraft, mit der ein Magnet auf einen andern Körper wirkt, ist mit der Entfernung veränderlich; ihre Intensität steht in umgekehrter Proportion mit den Quadraten der Entfernungen. Man hat dieses Gesetz, das bei der magnetischen Anziehung und Abstossung ebenso, wie bei der elektrischen stattfindet, durch schwingende Magnetnadeln und durch die magnetische Drehwage erwiesen.

Uebrigens wird die magnetische Kraft nicht verändert, wenn auch andere, gegen Magnetismus indifferente Körper in der Richtung liegen, in der sie auf einen des Magnetismus fähigen Gegenstand wirkt, wesshalb man sich auch der Magnetnadel bedient, um Richtungen unter der Erde zu bestimmen, wenn keine störenden Einflüsse, wie Magneteseisenstein, in der Nähe sind.

Ein Magnet kann auch aus der Ferne in einem Körper Magnetismus hervorrufen (magnetische Induction). Ein solcher magnetisch inducirbarer Körper ist das Eisen. Ein Stück Eisen wird daher, in die Nähe eines Magnets gebracht, selbst zu einem Magnet, erhält zwei Pole, und zwar an der Stelle, wo es dem Nordpol genähert wird, einen Südpol, an der entgegengesetzten Seite aber einen Nordpol, also so wie sich die Pole anziehen und abstossen. Beim Zurückziehen aus der Wirkungssphäre des Magnets verschwindet auch wieder die Polarität. Gehärteter Stahl dagegen wird aus der Ferne nicht inducirt, wohl aber, wenn man ihn in unmittelbare Berührung mit dem Magnete bringt; beim Zurückziehen behält er seine Polarität. Eisen nimmt daher den Magnetismus leicht an, verliert ihn auch leicht; Stahl dagegen nimmt ihn schwer an, behält ihn aber. Die hierdurch sich kundgebende Fesselungskraft für Magnetismus nennt man Coërcitivkraft; sie ist von der Cohäsion abhängig. Denn alles, was die Cohäsion erhöht, erhöht auch die Coërcitivkraft; alles, was jene mindert, mindert auch diese. Desshalb besitzt auch gehärteter Stahl eine weit grössere Coërcitivkraft als weicher, und desshalb mindert steigende Temperatur fortwährend dieselbe, bis sie endlich 0 wird. Stahlmagnete verlieren alle Polarität schon in der Temperatur des siedenden Oeles, Nickelmagnete



schon früher; bei Stahl, Schmiede- und Gusseisen erreicht die magnetische Inductionsfähigkeit in der Rothglühhitze das Maximum, die Coërcitivkraft ist also dann sehr gering; in der Weissglühhitze wird sie aber 0, daher jene Körper dann gegen Magnete ganz indifferent sind. Bei Nickel wird die Coërcitivkraft schon in der Temperatur des siedenden Oeles 0.

## Die chemischen Eigenschaften der Grundstoffe und Verbindungen.

Die chemischen Eigenschaften der Grundstoffe und Verbindungen geben sich in den chemischen Processen zu erkennen, bei denen sie betheiligt und die entweder synthetisch, analytisch oder gemischt sind.

Unerlässliche Bedingungen aller Synthesen sind: innige Berührung der auf einander wirkenden Stoffe, eine gewisse Zeit, die indess sehr verschieden sein kann und eine eben so verschiedene Temperatur, die jedoch in bestimmte Gränzen eingeschlossen ist. Erfolgt unter diesen Bedingungen die Vereinigung der zusammengebrachten Stoffe: so bilden sie eine chemische Verbindung oder Gemisch, d. h. einen Körper, der ganz andere Eigenschaften hat, als die darin vorhandenen Stoffe; ist aber die Vereinigung nicht geschehen: so stellt die Durchdringung der zusammengebrachten Stoffe ein Gemenge dar, dessen Eigenschaften das Mittel aus den Eigenschaften der darin vorhandenen Stoffe ist. In jenem Falle nennt man die verbundenen Stoffe chemisch-verwandte und die Ursache ihrer gegenseitigen Anziehung die chemische Verwandtschaft oder Affinität; in diesem Falle sind sie nicht chemisch-verwandt und die Ursache ihrer wirklichen oder scheinbaren Anziehung Cohäsion oder Diffusion.

Die erste der oben angeführten Grundbedingungen der Synthese, die innige Berührung der auf einander wirkenden Stoffe verlangt eine möglichst feine Zertheilung derselben. In den luftartigen Stoffen befindet sich die Materie im Zustande feinsten Zertheilung, bei flüssigen Körpern ebenfalls, bei festen aber nicht. Deesshalb muss man feste Körper möglichst zerkleinern (pulverisiren, zerreiben) oder besser schmelzen oder auflösen oder in Dampf verwandeln. Man gebraucht aus diesem Grunde zu chemischen Arbeiten allerlei Zerkleinerungsapparate (Mörser, Reibschalen, Mühlen), Schmelzvorrichtungen (Tiegel, Schalen, Lampen und Oefen), Auflösungsmittel (Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien) und Destillirgeräthe (Retorten, Blasen, Cylinder). Luft- oder dampfförmige Stoffe bringen vermöge der Diffusion ihre kleinsten Theilchen schon von selbst in innige Berührung, wenn man sie nur in ein Gefäss einsperrt; bei flüssigen Körpern bedarf es gewöhnlich des Umrührens oder Schüttelns und bei festen des Zusammenreibens, um den kleinsten Theilchen Gelegenheit zur gegenseitigen Berührung zu geben.

Die zweite Hauptbedingung der Synthese, eine gewisse Zeit, ist meistens an die unvollständige Erfüllung der ersten Bedingung geknüpft. Luftartige Stoffe verbinden sich gewöhnlich momentan, d. h. in unmessbar kleinen Zeiträumen, ebenso Flüssigkeiten, dagegen dauert die Vereinigung fester Körper wegen der weit langsamer erfolgenden Berührung oft sehr lange. Indess gibt sich in gewissen Fällen auch die Zeit als ein wichtiges Moment bei

chemischen Vorgängen, selbst wenn die günstigsten Bedingungen inniger Berührung vorhanden waren.

Die dritte Hauptbedingung der Synthese, eine gewisse Temperatur, geht aus der Beobachtung hervor, dass die chemische Vereinigung vieler Stoffe erst bei der Erhöhung der Temperatur bis auf einen bestimmten Grad beginnt. Sehr viele Stoffe vereinigen sich aber auch ohne diese Temperaturerhöhung, und bei diesen hat man anzunehmen, dass der Temperaturgrad, bei dem ihre Vereinigung anfängt, tiefer liege, als die Luftwärme. Wirklich hat man bei manchen, in der gewöhnlichen Temperatur sich sehr leicht verbindenden Körpern gefunden, dass sie in sehr niedrigen Wärmegraden durchaus keine Verwandtschaft zu einander besitzen. Da nun oftmals Körper, die sich bei einem niedern Wärmegrade mit einander verbunden hatten, bei Erhöhung der Temperatur bis zu einem bestimmten Grade sich wieder von einander trennen: so muss man annehmen, dass die Thätigkeit der chemischen Verwandtschaft zwischen zwei Körpern innerhalb zweier Temperaturgrenzen eingeschlossen ist, die bei verschiedenen Stoffen bald enger, bald weiter, bei vielen aber nur unvollständig oder gar nicht bekannt sind.

Die chemische Verwandtschaft zeigt bei verschiedenen Stoffen einen verschiedenen Grad von Stärke, was schon aus der Betrachtung des sehr ungleichen Temperatureinflusses auf dieselben zu folgern ist. Im Allgemeinen kann bemerkt werden, dass Grundstoffe den höchsten, Verbindungen einen geringern Grad von Verwandtschaft zu einander haben, und dass er um so geringer wird, je zusammengesetzter die Verbindungen sind. Eine vollständige Uebersicht aller Verwandtschaftsgrade der Körper unter einander, welche für die Erklärung der chemischen Prozesse von grosser Wichtigkeit wäre, würde sich aus einer für jeden Grundstoff oder jede Verbindung aufzustellenden Reihenfolge ergeben, wenn nicht mancherlei Einflüsse ändernd auf diese Verwandtschaftsreihen wirkten. Es mag hier nur erwähnt werden, dass alle Umstände, welche den einen Stoff aus der Umgebung des andern wegschaffen, wie Verdampfung und Auflösung, die Verwandtschaft abändern, insofern dadurch einem dritten, nicht fortgehenden Stoffe, wenn auch von geringerer Verwandtschaft, Gelegenheit gegeben werden kann, sich mit dem zurückbleibenden Körper zu vereinigen.

Ausser den aufgeführten drei Hauptbedingungen der Synthese zeigen sich noch andere Umstände als den chemischen Process entweder nur erleichternd oder auch geradezu bedingend.

Es sind dies: der Druck, die Prädisposition, die Katalyse, der status nascendi, das Sonnenlicht, die Lebenskraft.

Der mechanische Druck ist nur insofern wirksam, als durch ihn Wärme erzeugt und also die untere Temperaturgrenze herbeigeführt wird, bei der die Synthese beginnen kann; seine Wirkung ist also mit einer der drei angegebenen Hauptbedingungen identisch.

Die Prädisposition tritt da ein, wo ein Stoff sich nur dann mit einem andern vereinigt, wenn ein dritter Stoff (der prädisponirend wirkende) zugegen ist, der zu der Verbindung jener beiden Verwandtschaft besitzt.

Die Katalyse erfolgt dann, wenn zwei Stoffe, die sich verbinden sollen, dazu der Gegenwart eines dritten Körpers bedürfen, der sich jedoch mit dem entstehenden Producte nicht vereinigt. Bei diesem Vorgange scheint der katalytisch wirkende Körper durch Adhäsion der Stoffe an seiner Oberfläche und

Verdichtung, vielleicht auch durch Berührungselektricität, die Verbindung zu veranlassen.

Der *status nascendi*, oder die Verwandtschaft im Augenblicke des Freiwerdens, zeigt sich da wirksam, wo in Gegenwart eines Stoffes die Zersetzung einer Verbindung erfolgt und ein aus dieser heraustretender Stoff sofort mit jenem in Berührung kommt.

Das Sonnenlicht und zwar besonders die violetten Strahlen desselben, lässt, wie schon unter 5. der physikalischen Eigenschaften bemerkt worden, einen entschiedenen Einfluss auf manche Synthesen wahrnehmen.

Die Lebenskraft wird als Ursache aller chemischen Vorgänge im lebenden pflanzlichen und thierischen Organismus betrachtet. Weil aber in diesem gleichzeitig eine grosse Anzahl verschiedenartiger Kräfte und Einflüsse auf das aufgenommene Material einwirken, die man theils gar nicht genauer kennt, theils nicht genügend von einander geschieden betrachten kann: so bezeichnet man die Gesamtwirkung derselben als einen Einfluss der Lebenskraft.

Die Synthese ist von mehreren Erscheinungen begleitet, welche als Anzeigen der stattgefundenen chemischen Vereinigung der Stoffe gelten und dazu dienen können, eine chemische Verbindung von einem Gemenge zu unterscheiden. Diese Erscheinungen sind entweder vorübergehend oder bleibend; zu erstern gehört Wärmeentwicklung, zu letztern die Beständigkeit des Quantitätsverhältnisses der die Verbindung bildenden Stoffe, Veränderung des Aggregatzustandes, Verdichtung oder Ausdehnung, Aenderung der Krystallform, Aenderung der Farbe.

Bei jeder Synthese findet eine Temperaturerhöhung statt, die bald nur wenige Grade beträgt, bald zur lebhaftesten Glühhitze sich steigert, wesshalb auch der Process der chemischen Vereinigung als eine der wichtigsten Wärmequellen betrachtet werden kann. Diese Temperaturerhöhung ist jeder Zeit grösser, als die durch die beiden physikalischen, beim chemischen Process häufig stattfindenden Vorgänge veranlasste; kleiner aber als die, durch welche die entstandene chemische Verbindung wieder zersetzt werden würde. Die beiden beim chemischen Process sehr oft vorkommenden physikalischen Wärmequellen sind nämlich die Aenderung des Aggregatzustandes und die der Wärmecapacität. Wo in Folge chemischer Vereinigung aus luftartigen Stoffen flüssige oder feste und aus flüssigen Stoffen feste Producte hervorgehen, da muss nothwendig latente Wärme frei werden und also eine Temperaturerhöhung stattfinden; dasselbe muss geschehen bei Aenderung der Wärmecapacität, wenn die Wärmecapacität des entstehenden Products geringer ist, als die der Bestandtheile. Aber auch in solchen Fällen zeigt sich eine Temperaturerhöhung, wo die genannten physikalischen Vorgänge eine Abkühlung veranlassen sollten, wenn nämlich bei Aenderung des Aggregatzustandes Wärme latent und die Wärmecapacität des Products grösser wird, als die der Bestandtheile. Es ist also auch hier die entstehende Wärmeentwicklung auf Rechnung des chemischen Processes zu setzen.

Bei dem Zusammenbringen zweier Stoffe, die eine chemische Verbindung eingehen, sind hinsichtlich der sich verbindenden Quantitäten drei Fälle denkbar: entweder ist alles Material in die chemische Verbindung eingegangen, oder, was häufiger vorkommen wird, von dem einen oder andern der beiden Stoffe ist etwas übrig geblieben. Wenn man daher das Quantitätsverhältniss

der Bestandtheile einer chemischen Verbindung untersuchen will, so wird man sich zuerst zu überzeugen haben, ob auch keiner der Bestandtheile im freien Zustande der Verbindung beigemengt ist. Man wird die gewonnene chemische Verbindung durch Krystallisation, Sublimation, Destillation, Behandlung mit Auflösungsmitteln u. dergl. von dem Ueberschusse des einen oder andern Bestandtheils zu reinigen suchen müssen. Die mit dem vollständig gereinigten Materiale angestellte chemische Analyse lehrt uns, dass das Product einer und derselben Synthese sich durch die Beständigkeit des Quantitätsverhältnisses der darin vorhandenen Stoffe auszeichnet.

Aber diese Beständigkeit erstreckt sich weiter, als auf die durch eine und dieselbe Synthese gewonnene Verbindung; sie zeigt sich in einer gewissen Beziehung in allen chemischen Verbindungen, die der eine oder der andere der Bestandtheile eingeht. Um sie überblicken zu können, muss man indess nicht bei dem ersten Zahlenresultat der chemischen Analyse, das Gewichtsprocente sind, stehen bleiben, sondern dasselbe nur zum Ausgangspunkte der Betrachtung machen. Man analysirt möglichst viele verschiedenartige Verbindungen, in denen sämmtlich ein und derselbe Grundstoff vorkommt und drückt die gewonnenen Resultate in Gewichtsprocenten aus. Setzt man nun die Gewichtsmenge jenes Grundstoffes in allen diesen Analysen = 1 und berechnet bezüglich auf diese Einheit die damit verbundene Gewichtsmenge des andern Grundstoffes: so gewinnt man für diese Zahlenwerthe, die das Gewichtsverhältniss ausdrücken, in dem wiederum diese Grundstoffe Synthesen untereinander bilden. Nicht immer indessen entsprechen die in den chemischen Verbindungen aufgefundenen Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile unmittelbar jenen, auf die erläuterte Weise bestimmten Zahlenwerthen; es ist häufig erforderlich, sie mit einer einfachen Zahl zu multipliciren oder zu dividiren, um ein der Beobachtung sich anpassendes Resultat zu erhalten. Die auf einen jeden Grundstoff sich beziehende kleinste, jener Zahlen nennt man das Mischungs- oder Atomgewicht des Grundstoffes, und nimmt dabei die Zahl entweder des Sauerstoffs oder des Wasserstoffs zur Einheit. Man setzt das Mischungsgewicht des Wasserstoffs = 1, weil er das kleinste unter allen Mischungsgewichten hat; den Sauerstoff wählt man zur Einheit, weil er die meisten Verbindungen bildet, giebt ihm aber die Zahl 100, damit das niedrigste aller Mischungsgewichte doch noch grösser als 1 ausfällt. Das Mischungsgewicht eines Grundstoffes ist demnach die geringste Gewichtsmenge desselben, in der er noch mit einem andern Grundstoffe eine Verbindung bildet.

Zwei Grundstoffe verbinden sich nicht immer nur in einfachen Mischungsgewichten mit einander, häufig verbindet sich ein Mischungsgewicht des einen Grundstoffes mit mehreren des andern, oder mehrere des einen mit einem des andern, oder endlich mehrere des einen mit mehreren des andern. In der Mischung der Mineralkörper findet sich im Allgemeinen die einfachste Zahl der Mischungsgewichte, ebenso in den Producten der mit Grundstoffen und Mineralsubstanzen (anorganischen Körpern) angestellten Synthesen; minder einfach ist die Zahl der in den Pflanzen- und Thierstoffen und den daraus dargestellten Präparaten (organischen Körpern) vorhandenen Mischungsgewichte, so dass man im Allgemeinen sagen kann, die Mischung anorganischer Körper sei einfacher, als die organischer.

Vergleicht man die Mischungsgewichte der gasförmigen Grundstoffe Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Chlor mit den specifischen Gewichten

derselben: so ergibt sich eine Proportionalität unter diesen beiden Reihen von Zahlen, wenn man die specifischen Gewichte der zuletzt genannten drei Grundstoffe verdoppelt, oder, was dasselbe bewirkt, wenn man die Mischungsgewichte dieser Stoffe halbt. Es sind daher in Folgendem die aus den Analysen und Synthesen sich ergebenden Mischungsgewichte des Stickstoffs, Wasserstoffs und Chlors nur halb so gross genommen worden, um die Proportionalität zwischen den Mischungsgewichten dieser Stoffe und des Sauerstoffs und den specifischen Gewichten derselben herzustellen. Eine weitere Folge dieser Proportionalität ist der Umstand, dass die Mischungsgewichte der genannten vier gasförmigen Grundstoffe ein gleiches Volum haben, und dass man also bei chemischen Arbeiten mit diesen Gasen das beschwerliche Wägen in ein einfaches Messen verwandeln kann.

Der hier erwähnte Umstand, dass man die Mischungsgewichte einiger Gase nur halb so gross nimmt, als das wahre Mischungsgewicht derselben, d. h. diejenige kleinste Gewichtsmenge ist, in der sie in die chemische Verbindung mit andern Stoffen eingehen, giebt Veranlassung, die letztere Gewichtsmenge der in Rede stehenden Grundstoffe nicht nur, sondern überhaupt aller Grundstoffe ein Aequivalent zu nennen. Das Aequivalent ist also das eigentliche, wahre Mischungsgewicht, wie es die Erfahrung giebt, das Mischungs- oder Atomgewicht stimmt zwar in den meisten Fällen damit überein, ist aber in einigen Fällen aus theoretischen Gründen nur halb so gross angenommen, so dass dann ein Aequivalent gleich zwei Mischungsgewichten ist. Diejenigen Grundstoffe, bei denen ein Aequivalent = 2 Mischungsgewichten ist, sind: Stickstoff, Wasserstoff, Chlor, Fluor, Brom, Jod, Phosphor, Arsenik, Antimon, Aluminium und Beryllium; bei allen übrigen Grundstoffen ist das Aequivalent dem Mischungsgewicht gleich.

Um eine chemische Verbindung so bezeichnen zu können, dass man in dem Zeichen (Formel) die Grundstoffe und die Anzahl der Mischungsgewichte derselben unmittelbar sieht, hat man jedem Grundstoffe den Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens gegeben, dem nur in Verwechslungsfällen noch ein kleiner Buchstabe hinzugefügt ist; ein solcher einfacher oder Doppelbuchstabe bedeutet ein Mischungsgewicht des bezeichneten Grundstoffs. Folgende Tabelle enthält die deutschen und lateinischen Namen aller bis jetzt bekannten Grundstoffe, ihre Zeichen und ihre Mischungsgewichte, bezogen auf das des Sauerstoffs = 100 oder das des Wasserstoffs = 1.

Alphabetische Tabelle der Mischungsgewichte der Grundstoffe.

| Deutsche Namen. | Lateinische Namen. | Zeichen. | Sauerstoff<br>= 100. | Wassertstoff<br>= 1. |
|-----------------|--------------------|----------|----------------------|----------------------|
| Aluminium . . . | Aluminium . . .    | Al       | 179,90               | 27,39                |
| Antimon . . .   | Stibium . . .      | Sb       | 806,45               | 129,24               |
| Arsenik . . .   | Arsenicum . . .    | As       | 469,40               | 75,22                |
| Baryum . . .    | Baryum . . .       | Ba       | 855,29               | 137,07               |
| Beryllium . . . | Beryllium . . .    | Be       | 87,12                | 13,96                |
| Blei . . .      | Plumbum . . .      | Pb       | 1294,65              | 207,48               |
| Bor . . .       | Borum . . .        | B        | 136,20               | 21,83                |

| Deutsche Namen.       | Lateinische Namen.    | Zeichen. | Sauerstoff<br>= 100. | Wasserstoff<br>= 1. |
|-----------------------|-----------------------|----------|----------------------|---------------------|
| Brom . . . . .        | Bromium . . . . .     | Br       | 499,81               | 80,09               |
| Cadmium . . . . .     | Cadmium . . . . .     | Cd       | 696,77               | 111,66              |
| Calcium . . . . .     | Calcium . . . . .     | Ca       | 251,65               | 40,83               |
| Cer . . . . .         | Cerium . . . . .      | Ce       | 590,80               | 94,53               |
| Chlor . . . . .       | Chlorum . . . . .     | Cl       | 221,64               | 35,52               |
| Chrom . . . . .       | Chromium . . . . .    | Cr       | 328,87               | 52,70               |
| Didym . . . . .       | Didymium . . . . .    | D        | 620,00               | 99,20               |
| Eisen . . . . .       | Ferrum . . . . .      | Fe       | 350,53               | 56,17               |
| Erbium . . . . .      | Erbium . . . . .      | E        | —                    | —                   |
| Fluor . . . . .       | Fluor . . . . .       | F        | 117,72               | 18,87               |
| Gold . . . . .        | Aurum . . . . .       | Au       | 1229,16              | 196,98              |
| Jod . . . . .         | Jodum . . . . .       | J        | 793,00               | 127,08              |
| Iridium . . . . .     | Iridium . . . . .     | Ir       | 1232,08              | 197,45              |
| Kalium . . . . .      | Kalium . . . . .      | K        | 488,86               | 78,84               |
| Kiesel . . . . .      | Silicium . . . . .    | Si       | 277,78               | 44,51               |
| Kobalt . . . . .      | Cobaltum . . . . .    | Co       | 368,65               | 59,08               |
| Kohlenstoff . . . . . | Carbonicum . . . . .  | C        | 75,12                | 12,04               |
| Kupfer . . . . .      | Cuprum . . . . .      | Cu       | 395,60               | 63,40               |
| Lanthan . . . . .     | Lanthanium . . . . .  | La       | 588,00               | 94,08               |
| Lithium . . . . .     | Lithium . . . . .     | L        | 81,66                | 13,09               |
| Magnesium . . . . .   | Magnesium . . . . .   | M        | 158,14               | 25,34               |
| Mangan . . . . .      | Manganium . . . . .   | Mn       | 344,68               | 55,24               |
| Molybdän . . . . .    | Molybdaenum . . . . . | Mo       | 596,10               | 95,53               |
| Natrium . . . . .     | Natrium . . . . .     | Na       | 289,73               | 46,43               |
| Nickel . . . . .      | Niccolum . . . . .    | Ni       | 369,33               | 59,19               |
| Niobium . . . . .     | Niobium . . . . .     | Nb       | —                    | —                   |
| Norium . . . . .      | Norium . . . . .      | No       | —                    | —                   |
| Osmium . . . . .      | Osmium . . . . .      | Os       | 1242,62              | 199,14              |
| Palladium . . . . .   | Palladium . . . . .   | Pd       | 665,48               | 106,65              |
| Pelopium . . . . .    | Pelopium . . . . .    | Pe       | —                    | —                   |
| Phosphor . . . . .    | Phosphorus . . . . .  | P        | 196,02               | 31,41               |
| Platin . . . . .      | Platina . . . . .     | Pt       | 1232,08              | 197,45              |
| Quecksilber . . . . . | Hydrargyrum . . . . . | Hg       | 1251,29              | 200,53              |
| Rhodium . . . . .     | Rhodium . . . . .     | R        | 651,96               | 104,48              |
| Ruthenium . . . . .   | Ruthenium . . . . .   | Ru       | 651,00               | 104,33              |
| Sauerstoff . . . . .  | Oxygenium . . . . .   | O        | 100,00               | 16,03               |
| Schwefel . . . . .    | Sulphur . . . . .     | S        | 200,75               | 32,17               |
| Selen . . . . .       | Selenium . . . . .    | Se       | 490,38               | 78,59               |
| Silber . . . . .      | Argentum . . . . .    | Ag       | 1349,66              | 216,29              |
| Stickstoff . . . . .  | Nitrogenium . . . . . | N        | 87,53                | 14,03               |
| Strontium . . . . .   | Strontium . . . . .   | Sr       | 545,93               | 87,49               |
| Tantal . . . . .      | Tantalum . . . . .    | Ta       | 1148,37              | 184,03              |
| Tellur . . . . .      | Tellurium . . . . .   | Te       | 801,76               | 128,49              |
| Terbium . . . . .     | Terbium . . . . .     | Tb       | —                    | —                   |
| Thorium . . . . .     | Thorium . . . . .     | Th       | 743,86               | 119,21              |
| Titan . . . . .       | Titanium . . . . .    | Ti       | 301,55               | 48,32               |

| Deutsche Namen.       | Lateinische Namen.    | Zeichen. | Sauerstoff<br>= 100. | Wasserstoff<br>= 1. |
|-----------------------|-----------------------|----------|----------------------|---------------------|
| Uran . . . . .        | Uranium . . . . .     | U        | 742,88               | 119,05              |
| Vanadin . . . . .     | Vanadium . . . . .    | V        | 856,89               | 137,32              |
| Wasserstoff . . . . . | Hydrogenium . . . . . | H        | 6,24                 | 1,00                |
| Wismuth . . . . .     | Bismuthum . . . . .   | Bi       | 1330,38              | 213,20              |
| Wolfram . . . . .     | Wolframium . . . . .  | W        | 1188,36              | 190,44              |
| Yttrium . . . . .     | Yttrium . . . . .     | Y        | —                    | —                   |
| Zink . . . . .        | Zincum . . . . .      | Zn       | 406,59               | 65,16               |
| Zinn . . . . .        | Stannum . . . . .     | Sn       | 735,29               | 117,84              |
| Zirkonium . . . . .   | Zirconium . . . . .   | Zr       | 419,73               | 67,26               |

Durch die Vereinigung der Grundstoffe entstehen Verbindungen des ersten Grades. Die anorganischen Verbindungen des ersten Grades bestehen nur aus zwei Grundstoffen, die organischen dagegen aus einem Grundstoffe und einem aus mehreren Grundstoffen zusammengesetzten Körper, der in diesen Verbindungen die Rolle eines Grundstoffs übernimmt, isolirt aber nicht erhalten werden kann. Die chemischen Formeln der anorganischen Verbindungen des ersten Grades erhält man durch Nebeneinanderstellung der Grundstoffzeichen; nur Sauerstoff- und, wenn solche nicht vorhanden sind, Schwefelmischungsgewichte pflegt man durch eben so viele über das Zeichen des andern Grundstoffs gestellte Punkte und Accente auszudrücken. Verdoppelungen eines Mischungsgewichts giebt man durch Durchstreichen des Grundstoffzeichens an; mehrfache Vervielfältigungen durch Coëfficienten oder Exponenten, von denen jedoch erstere alle nachfolgenden Grundstoffzeichen multipliciren, letztere aber nur die Vervielfältigung des Grundstoffzeichens, aber mit den etwa vorhandenen Punkten und Accenten, neben dem sie stehen, andeuten. Die chemischen Formeln der organischen Verbindungen des ersten Grades drückt man durch Nebeneinanderstellung der Grundstoffzeichen aus, wobei man die Vervielfältigung der Mischungsgewichte nur durch neben die Grundstoffzeichen gestellte Exponenten angiebt. — Das Mischungsgewicht einer Verbindung des ersten Grades ist die Summe der Mischungsgewichte der darin vorhandenen Bestandtheile.

Verbindungen des zweiten Grades entstehen durch Vereinigung zweier Verbindungen des ersten Grades. Man bezeichnet sie, wenn es beide anorganische Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen sind, durch unmittelbares Nebeneinanderstellen der Formeln ersten Grades, und vereinigt die Formeln durch ein Pluszeichen (+), wenn die Verbindungen des ersten Grades weder Punkte, noch Accente hatten. Formeln organischer Verbindungen des zweiten Grades werden aus denen des ersten durch Zwischensetzen des Pluszeichens gebildet. — Auch das Mischungsgewicht einer Verbindung des zweiten Grades ist die Summe der Mischungsgewichte der darin enthaltenen Grundstoffe.

Aus zwei Verbindungen des zweiten Grades entsteht eine Verbindung des dritten Grades. Die Zusammenstellung geschieht durch + und die Berechnung des Mischungsgewichts durch Summirung. Verbindungen des vierten Grades entstehen aus einer Verbindung des dritten und einer irgend eines der vorhergehenden Grade; sie sind der höchste Grad chemischer

**Zusammensetzung.** Man bildet ihre Formeln und berechnet ihr Mischungs-  
gewicht, wie bei den vorigen.

Die allgemeine Regel der Verbindungsweise der Körper untereinander ist also auf den ersten drei Stufen chemischer Zusammensetzung die, dass Grundstoffe mit Grundstoffen oder Vertretern von Grundstoffen, dass Verbindungen gleichen Grades sich mit einander vereinigen, und nur die vierte Stufe, das Wasser und einige andere Verbindungen machen davon eine Ausnahme, indem letztere sich mit Verbindungen jeden Grades vereinigen.

Das Mischungsgewicht einer Verbindung ist die Summe der Mischungsgewichte der Bestandtheile, die Mischungsgewichte der Grundstoffe aber nur Verhältnisszahlen, die keine absolute Gewichtsmenge bezeichnen. Kennt man daher das Mischungsgewicht einer Verbindung und die Mischungsgewichte der Bestandtheile: so kann man erforderlichen Falls in einer gegebenen absoluten Gewichtsmenge irgend einer Verbindung die absoluten Gewichtsmengen der Bestandtheile durch Proportion berechnen. Diese und ähnliche, bei chemischen Arbeiten vorkommenden Berechnungen lehrt die Proportionenlehre oder Stöchiometrie. Im Anhang und bei Erläuterung einiger chemischer Processes findet man Beispiele, die die Anwendung dieser Rechnungsarten klar machen werden.

Es ist hier noch zu erwähnen, dass man eine gewisse gesetzmässige Beziehung zwischen dem Mischungsgewichte und der Wärmecapacität mancher Grundstoffe gefunden hat. Bei einer ziemlichen Anzahl, namentlich metallischer Grundstoffe, aber auch bei Schwefel und Selen, stehen die Mischungsgewichte mit den Wärmecapacitäten in umgekehrter Proportion, so dass das Product aus Mischungsgewicht in Wärmecapacität jedes Grundstoffs eine constante Zahl giebt. Nur beim Silber wird diese Zahl doppelt, beim Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff etwa halb so gross, wie jene, was also, um Uebereinstimmung zu erzielen, nöthigen würde, das Mischungsgewicht des Silbers nur halb, die des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs aber doppelt so gross zu nehmen, als in obiger Tabelle geschehen, wogegen theilweise wenigstens andere Gründe sprechen. Wäre aber das angedeutete Gesetz der umgekehrten Proportionalität der Mischungsgewichte mit den Wärmecapacitäten ein wirklich für alle Grundstoffe geltendes, dann würden die Mischungsgewichte der Grundstoffe Gewichtsverhältnisse derselben bezeichnen, die bei ein und derselben Temperatur auch gleiche Wärmemengen enthielten. — Hinsichtlich der chemischen Verbindungen ist zu bemerken, dass man viele untersucht hat, deren Wärmecapacität die Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile war; in einigen zeigte sich die Wärmecapacität eines Bestandtheils vergrössert, in andern verringert, so dass also in diesen Fällen entweder eine Verschluckung oder eine Entwicklung von Wärme auf Rechnung der vermehrten oder verminderten Wärmecapacität bei der Synthese stattgefunden haben musste.

Es ist oben bereits erwähnt worden, dass Veränderung des Aggregatzustandes als ein sehr häufig vorkommendes Kennzeichen einer stattgefundenen Synthese betrachtet werden könnte. Luftartige Stoffe können sich zu flüssigen und festen Körpern vereinigen, was man durch Bildung eines Rauches wahrnimmt, der entweder aus kleinen Bläschen, Flöckchen oder Kryställchen der erzeugten Verbindung besteht. Flüssigkeiten scheiden oft die entstandene Verbindung als festen Körper im Zustande grosser Zertheilung aus, als sogenannten Niederschlag, der von sehr verschiedener Beschaffenheit,



nämlich milchig, schlammig, flockig, kleisterig, käseartig, körnig (aus Krystallen bestehend) sein, sich auch wohl als blosse Trübung (Opalisiren) darstellen kann. Niederschläge trennt man von der übrigen Flüssigkeit durch Filtriren (Filtrir, Trichter, Filtrirgestelle) oder Absetzenlassen und Abzapfen, Abheben (mittelst Hebern) oder Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit, und reinigt sie durch aufgegossenes Wasser und Wiederholung der genannten Operationen (Auswaschen).

Als ein viertes Merkmal der Synthese gilt Verdichtung oder Ausdehnung, wodurch das specifische Gewicht der Verbindung grösser oder geringer ausfällt, als es die Rechnung ergibt. Kennt man nämlich die Gewichtsmengen (a und b) zweier verbundenen oder gemengten Stoffe, die auf dieselbe Einheit bezogenen specifischen Gewichte derselben ( $\alpha$  und  $\beta$ ), und hat bei der Verbindung weder Verdichtung, noch Ausdehnung stattgefunden: so ist das specifische Gewicht der Verbindung oder des Gemenges

$$s = \frac{\alpha\beta(a + b)}{a\beta + ab};$$

Bei Gasen kann es unter der zuletzt angeführten Bedingung berechnet werden, wenn man die Zahl der mit einander in Verbindung oder Mischung getretenen Volume (a und b) und die specifischen Gewichte ( $\alpha$  und  $\beta$ ) der Gase kennt. Das specifische Gewicht der Verbindung oder des Gemenges berechnet man dann nach der Formel

$$s = \frac{a\alpha + b\beta}{a + b};$$

Stimmt nun das durch directe Wägung gefundene specifische Gewicht mit dem nach obigen beiden Formeln berechneten überein, dann kann man daraus keinen Schluss auf einen stattgefundenen synthetischen Process machen, weil in diesem Falle die zusammengebrachten Körper nur ein Gemenge gebildet haben können; aber eben so wenig gilt es als ein Beweis für nichterfolgte Synthese, da bisweilen sich auch Stoffe ohne Verdichtung oder Ausdehnung wirklich chemisch mit einander verbinden. Stimmt aber das unmittelbar bestimmte specifische Gewicht des Products der Synthese nicht mit dem berechneten specifischen Gewichte überein: so hat entweder, wenn jenes grösser ist, eine Verdichtung, oder wenn es kleiner ist, eine Ausdehnung stattgefunden, und dann ist unzweifelhaft ein chemischer Process erfolgt. Die Grösse der Verdichtung oder Ausdehnung aber (den Verdichtungs- oder Ausdehnungsquotienten) findet man aus dem Satze, dass bei sich gleichbleibendem absolutem Gewichte (der Stoffe vor und nach der Verbindung nämlich) die Räume zweier Körper in umgekehrter Proportion mit den specifischen Gewichten derselben stehen; nennt man daher den Raum der Stoffe vor der Vereinigung 1, nach der Vereinigung v, das berechnete specifische Gewicht s, und das beobachtete s', so ist  $v : 1 = s : s'$  und daher

$$v = \frac{s}{s'};$$

welche Grösse den Werth eines ächten Bruchs erhält, wenn Verdichtung, und den einer ganzen oder gemischten Zahl, wenn Ausdehnung stattgefunden hat. Gewöhnlich tritt Verdichtung ein und der häufigste Werth von v ist  $\frac{2}{3}$ ; immer

aber ist er ein durch einfache Zahlen ausdrückbarer, woraus hervorgeht, dass der Raum der Stoffe nach der Vereinigung in einem einfachen Verhältnisse zu dem vor der Vereinigung steht.

Der synthetische Process lässt sich fünftens an einer Aenderung der Krystallform der Stoffe erkennen, die bei demselben betheiligte sind. Häufig haben chemische Verbindungen andere Krystallformen, als ihre Bestandtheile; aber wenn auch die Verbindung mit einem oder mit allen Bestandtheilen derselben in dieser Hinsicht übereinstimmen sollte: so muss sie doch als chemische Verbindung und nicht als Gemenge angesehen werden, sobald sie nur Krystalle von einerlei Beschaffenheit liefert; denn Gemenge krystallisiren entweder gar nicht, oder nur theilweise, oder geben mehrerlei Krystalle.

Eine Ausnahme hiervon machen gewisse Grundstoffe, die gleiche Krystallform haben und mit einem dritten Stoffe in gleicher Mischungsgewichtsanzahl vereinigt wiederum gleich krystallisirende Verbindungen darstellen; man nennt sie isomorphe Stoffe. Zwei isomorphe Grundstoffe oder Verbindungen lassen sich in jedem beliebigen und von den Mischungsgewichten ganz unabhängigen Gewichtsverhältnisse vermengen und liefern dann nur einerlei, in ihrer Form mit der der Gemengtheile übereinstimmende Krystalle. Dieses Verhältniss führt zu der Annahme, dass ein Grundstoff, der einen andern in einer Verbindung enthaltenen ersetzen kann, ohne die Krystallform der Verbindung zu verändern, ein gleiches Volum mit dem vertretenen haben müsse, und da nun die verschiedenen Grundstoffe jederzeit in isomorphen Verbindungen in einer gleichen Zahl von Mischungsgewichten enthalten sind: so folgt weiter daraus, dass das Volum eines Mischungsgewichts des einen Grundstoffs gleich sein muss dem Volum des Mischungsgewichts des damit isomorphen Grundstoffs. Das relative Volum der Mischungsgewichte zweier Grundstoffe, findet man aber, wenn man die Mischungsgewichte (A,a) durch die specifischen Gewichte ( $S,s$ ) dividirt; diese Grössen  $\frac{A}{S}$  und  $\frac{a}{s}$ , welche man Atomvolumen oder specifische Volume nennt, müssen daher bei zwei isomorphen Grundstoffen gleich sein.

Die specifischen Volume der festen Grundstoffe sind deswegen bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt, weil die Ausdehnung der verschiedenen Stoffe durch die Wärme eine sehr verschiedene, und bei vielen noch gar nicht untersucht ist, die bei der gewöhnlichen Luftwärme bestimmten specifischen Gewichte sich aber auf Körper beziehen, die bei dieser Temperatur sich in einem sehr verschiedenen Ausdehnungszustande befinden. Da sich nun gefunden hat, dass bei Grundstoffen gleichen Schmelzpunkts die specifischen Volume bei gleicher Temperaturdifferenz sich um ein Gleiches ändern: so schliesst man daraus, dass man die specifischen Gewichte bei einer Temperatur (correspondirenden Temperatur) bestimmen müsste, die einen gleichen Abstand von den Schmelzpunkten der festen Grundstoffe ausmacht. Erst bei solchen correspondirenden Temperaturen bestimmte specifische Volume verschiedener fester Grundstoffe würden dann mit einander vergleichbar sein.

Die specifischen Volume fester chemischer Verbindungen, die man auf dieselbe Weise durch Division des specifischen Gewichts in das Mischungsgewicht der Verbindungen erhält, ergeben sich oftmals als Summen der specifischen Volume der Bestandtheile, bisweilen kleiner, manchmal aber auch

größer, als jene Summen. Die letztern beiden Fälle finden bei denjenigen Synthesen statt, bei denen sich Verdichtung oder Ausdehnung ereignet. Zieht man dann von dem gefundenen specifischen Volum der Verbindung das specifische Volum des einen Bestandtheils ab: so ergibt bisweilen die Differenz eine Zahl, welche zu dem specifischen Volum des andern Bestandtheils in einem sehr einfachen Verhältnisse steht, woraus dann folgt, dass bei der Synthese nur der eine und nicht auch der andere Bestandtheil eine Verdichtung oder Ausdehnung erlitten haben muss. Wo aber die Differenz in keinem nachweisbar einfachen Verhältnisse zu dem specifischen Volum eines der Bestandtheile steht, da muss angenommen werden, dass beide Bestandtheile bei der Synthese ihr Volum geändert haben. Der Umstand, dass oft ein fester Grundstoff in eine feste Verbindung ohne Volumveränderung eingeht, macht es daher auch möglich, durch Bestimmung der eben erwähnten Differenz das specifische Volum eines in der festen Verbindung enthaltenen luftartigen oder flüssigen Grundstoffes zu ermitteln.

Die specifischen Volume flüssiger Verbindungen zeigen sich wegen der stärkern Ausdehnung der Flüssigkeiten durch Wärme noch abhängiger von der Temperatur, als die der festen Körper. Es ist daher hier noch nöthiger, sie bei correspondirenden Temperaturen zu bestimmen, wenn man irgend vergleichbare Resultate gewinnen will. Die für diese Bestimmung geeigneten correspondirenden Temperaturen sind aber diejenigen, bei denen die Dämpfe flüssiger Körper gleiche Spannkraft besitzen, also die Siedepunkte derselben unter gleichem Luftdrucke, oder anstatt dieser Temperaturgrade, die einen gleichen Abstand vom Siedepunkte haben, weil bei solchen die Spannkräfte der Dämpfe annäherungsweise gleich sind. — Auch bei Verbindungen zweier Flüssigkeiten ergibt sich oft, dass ihr specifisches Volum die Summe der specifischen Volume ihrer flüssigen Bestandtheile ist.

Aus der früher schon erwähnten Proportionalität der Mischungsgewichte aller gasförmigen Grundstoffe mit den specifischen Gewichten derselben lässt sich schliessen, dass das specifische Volum der Gase sämmtlich dasselbe sei. Ebenso zeigt sich bei Vergleichung des specifischen Volums gasförmiger chemischer Verbindungen mit den specifischen Volumen ihrer gasförmigen Bestandtheile, dass ersteres bald die Summe der letztern, bald kleiner ist, was dann auf stattgefundene Verdichtung hindeutet.

Als Gegensatz gegen den Isomorphismus, zufolge welches Körper bei gleicher Mischungsgewichtszahl und Verbindungsweise der Grundstoffe, aber verschiedener Qualität der letztern, gleiche Krystallform besitzen, tritt bei manchen Körpern der Dimorphismus (Trimorphismus) auf, d. h. die Eigenschaft bei völlig gleicher Mischung zwei oder drei verschiedenartige Krystallformen, verbunden mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften, als Structur, specifisches Gewicht u. s. w. zu haben. Körper, völlig gleicher Mischung und physikalisch verschiedener Beschaffenheit, deren Krystallformen aber unbekannt sind, pflegt man isomerische zu nennen; häufig zeigen dieselben auch verschiedene chemische Eigenschaften. Von den isomerischen Körpern hat man noch die metamerischen, d. h. solche Körper zu unterscheiden, die zwar völlig gleiche Mischung, auch eine gleiche Anzahl von Mischungsgewichten der Bestandtheile, aber eine verschiedene Verbindungsweise derselben besitzen; und endlich die polymerischen Körper, welche bei völlig gleicher Mischung und Verbindungsweise der Bestandtheile, zwar ein gleiches Zahlenverhältnis, aber

doch eine verschiedene Anzahl der Mischungsgewichte derselben haben. Dimorphismus, Isomerie und Polymerie begreift man unter dem Namen der Allotropien oder allotropischen Zustände der Körper.

Die sechste Erscheinung, aus der sich auf den synthetischen Process schliessen lässt, ist die Aenderung der Farbe. Oft erhält die gebildete Verbindung eine Farbe, die sich aus der der Bestandtheile durch Mischung nicht ableiten lässt, bisweilen ändert sich aber auch die Farbe, ohne mit einer chemischen Aenderung in Verbindung zu stehen. Es ist dies mitunter lediglich eine Folge der Temperaturerhöhung, in welchem Falle bei stattfindender Abkühlung die frühere Farbe wieder zurückkehrt, oder der Körper geht in einen andern allotropischen Zustand über, wodurch die entstandene neue Farbe dauernd werden kann. Uebrigens ist die Zahl der farblosen oder weissen Körper, die bei der Synthese wieder farblose oder weisse Producte liefern, sehr gross, so dass von dem Merkmal der Farbenänderung nicht so häufiger und sicherer Gebrauch gemacht werden kann, als man denken sollte, zumal als selbst der Zustand der Zertheilung bei einem und demselben Stoffe oft auf die Farbe desselben einen Einfluss ausübt.

Analytische und gemischte Prozesse setzen dieselben drei Hauptbedingungen voraus, wie synthetische; sie erfolgen auch, theilweise wenigstens, unter denselben Nebenbedingungen, die bei den synthetischen Processen aufgeführt wurden, nur gesellen sich diesen noch einige zu, die sich bei Synthesen nicht wirksam erweisen. Die zersetzend wirkenden Kräfte sind: die Wärme, der Druck, das Sonnenlicht, die Lebenskraft, die Katalyse, Körper, die in der Zersetzung begriffen sind, der elektrische Strom und die chemische Verwandtschaft, wovon jede allein und auch mehrere zugleich wirken können.

Die aus den Analysen hervorgehenden Substanzen sind entweder Grundstoffe oder Verbindungen. Ausgeschiedene Verbindungen, die als solche in andern zusammengesetzten enthalten waren, nennt man in Bezug auf letztere Educte, während Producte diejenigen genannt werden, welche, als solche in der ursprünglichen Verbindung nicht vorhanden, erst durch den Zersetzungsprocess erzeugt wurden. Besteht eine chemische Verbindung wieder aus andern: so nennt man letztere die nähern Bestandtheile, die in denselben enthaltenen Grundstoffe aber die entfernteren Bestandtheile jener chemischen Verbindung.

Die analytischen Wirkungen der Wärme unterscheiden sich von den synthetischen nur dadurch, dass jede Zersetzung bei einem bestimmten Wärme-grad beginnt, der jederzeit höher liegt, als derjenige, bei dem die zersetzte chemische Verbindung sich bildete. Die Analysen erfolgen also nicht innerhalb zweier Temperaturgrenzen. Wohl aber kann sich eine, zumal zusammengesetztere, Verbindung bei einem niedern Temperaturgrade in einer andern Weise (partiell) zersetzen, als bei einem höhern, so dass bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Zersetzungsproducte oder Educte gewonnen werden.

Die Wirkungen des mechanischen Drucks schliessen sich auch hier denen der Wärme an, da er nur insofern analytisch wirksam ist, als er Wärme erzeugt.

Auch das Sonnenlicht bewirkt in derselben Weise Analysen, wie Synthesen.

Ebenso gilt von der Lebenskraft ganz dasselbe in analytischer Beziehung, was von derselben bei den Synthesen gesagt wurde.

Die Catalyse tritt auch hier unter denselben Bedingungen als zersetzend wirkende Kraft auf, wie bei der chemischen Vereinigung als synthetisch wirkende.

Körper, die in der Zersetzung begriffen sind, erregen oftmals dieselbe auch in andern, die damit in Berührung kommen. Es sind dies zumal solche organische Verbindungen, die eine grössere Anzahl von Stoffen in einer gewissen Anzahl von Mischungsgewichten enthalten. Kommen diese aus dem Kreislauf des Lebens, in dem sie sich bildeten und wahrscheinlich auch beständig regenerirten, heraus und treten vollends nun noch die Bestandtheile der atmosphärischen Luft hinzu, so beginnt bald ein Zersetzungsprocess darin, der in dem Bestehen der Stoffe, einfachere Verbindungen zu bilden, seinen Grund zu haben scheint, und während dieses Vorgangs äussern sie auch auf solche Körper, die sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen, einen zersetzenden Einfluss.

Die analytischen Wirkungen des elektrischen Stromes sind bereits in dem über Electricität handelnden Abschnitte erörtert, ebenso: dass derselbe jede elektrolytische binäre Verbindung, durch welche er geleitet wird, in Quantitäten zersetzt, die sich den Aequivalenten proportional verhalten, woraus sich dann erklärt, dass solche binäre Verbindungen keine Elektrolyten sind, die nicht aus einem Aequivalent eines jeden der beiden Stoffe bestehen. Aequivalente sind demnach Gewichtsmengen der Stoffe, die ein gleiches Electricitätsquantum enthalten. Häufig giebt die Elektrolyse Veranlassung zu synthetischen und analytischen Processen, deren früher als secundärer Erwähnung gethan wurde; es mag hier hinzugefügt werden, dass sich bei diesen Processen der durch die Elektrolyse bewirkte status nascendi von Grundstoffen ganz besonders thätig zeigt.

Die chemische Verwandtschaft erweist sich in so fern analytisch-wirksam, als sie dem Grade nach sehr verschieden sein kann. Da bei jeder durch chemische Verwandtschaft veranlassten Zersetzung auch zugleich die Bildung einer neuen Verbindung stattfindet: so hat man die zersetzende chemische Verwandtschaft Wahlverwandtschaft genannt. Die Formen, in denen sie vorkommt, sind die einfache, doppelte, reciproke und prädisponirende Wahlverwandtschaft. Zersetzung durch einfache Wahlverwandtschaft zeigt sich, wenn zu einer Verbindung ein Stoff hinzutritt, der zu einem in dieser Verbindung enthaltenen Bestandtheile grössere Verwandtschaft hat, als die Bestandtheile der Verbindung unter einander; die Verbindung wird alsdann zersetzt, eine neue durch den hinzutretenden Stoff gebildet und ein Bestandtheil der Verbindung abgeschieden oder frei. Doppelte Wahlverwandtschaft wird die gegenseitige Zersetzung zweier Verbindungen gleichen Grades genannt, die dann erfolgt, wenn in der einen Verbindung ein Stoff enthalten ist, der zu dem andern derselben Verbindung einen geringern Grad von Verwandtschaft hat, als zu einem in der andern Verbindung enthaltenen Stoffe; es werden nun aus beiden Verbindungen zwei Stoffe frei, die sich sogleich vereinigen, wobei der status nascendi wiederum mitwirkt, wesshalb denn auch überhaupt die Prozesse der Wahlverwandtschaft zur Herstellung chemischer Verbindungen ganz besonders geeignet sind. Die Prozesse einfacher und doppelter Wahlverwandtschaft werden zu solchen reciproker, wenn unter gewissen abgeänderten Umständen, die schon oben bei Erläuterung der Verwandtschaftstärke angegeben wurden und wobei verschiedene Temperaturen, verschiedene Auf Lösungsmittel, Flüchtigkeit und Feuerbeständigkeit der auf einander wirkenden

Stoffe eine Hauptrolle spielen, der Zersetzungs Vorgang sich geradezu umkehrt. Jeder Process reciproker Wahlverwandschaft setzt daher die Existenz zweier Processes voraus, die in dem Verhältnisse zu einander stehen, dass das Material des einen Processes das Product des andern und umgekehrt ist. Tritt die Zersetzung zweier Körper erst in Gegenwart eines dritten ein, der zu einem Zersetzungsproducte Verwandschaft hat, dann nennt man den Process einen solchen prädisponirender Wahlverwandschaft. Sie erscheint eben so wie die reciproke im Anschlusse an die einfache und doppelte Wahlverwandschaft.

Die Prozesse der Wahlverwandschaft benutzt man — in so fern dabei eine in die Sinne fallende Veränderung im Zustande einer chemischen Verbindung sich zeigt, z. B. sich die Farbe verändert, ein Niederschlag bildet oder ein Gas entwickelt, das sichtbar oder durch den Geruch wahrzunehmen ist — als charakteristische Erkennungsmittel (Reactionen) der in den zersetzten Verbindungen enthaltenen Bestandtheile und nennt die zu den zu prüfenden Verbindungen hinzuzusetzenden Stoffe chemische Reagenzien. Ihre genaue Kenntniss ist zur chemischen Unterscheidung und Trennung der Stoffe erforderlich und daher eine nothwendige Vorbereitung zur qualitativen und quantitativen Analyse.

Die Erscheinungen der chemischen Verwandschaft zeigen soviel Analoges mit denen der Berührungselektricität, dass man versucht hat, beide aus einer und derselben Ursache abzuleiten, nämlich die Verwandschaftsausserungen als Elektricitätswirkungen zu betrachten, zumal da sich der chemische Process ebenfalls als Elektricitätsquelle erweist. Man nennt diese Hypothese die elektrochemische Theorie.

Die wichtigsten Punkte derselben sind folgende. Die chemische Verwandschaft wird, wie der Galvanismus, erst durch unmittelbare Berührung verschiedenartiger Körper erregt; dadurch wird in jedem der beiden Körper der elektrische Nullzustand zersetzt, die positive Elektricität des einen an die negative des andern gebunden, dagegen die negative des einen und die positive des andern frei, so dass sie sich vereinigen und dabei Wärme, die sich mitunter bis zur Lichtentwicklung steigert, erzeugen können. Da aber die Aequivalente der Grundstoffe Quantitäten derselben sind, die eine gleiche Elektricitätsmenge enthalten: so ziehen sich also auch gleiche Aequivalente beider Stoffe vermöge des in ihnen vorhandenen gleichen Quantum entgegengesetzter Elektricität an, und bleiben wegen der Fortdauer des elektrischen Zustandes aneinander gebunden. Den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung nennt man denjenigen, der die positive, den elektronegativen aber denjenigen, der die negative Elektricität enthält. Lässt man nun auf eine chemische Verbindung einen elektrischen Strom einwirken, dessen Stärke die Stärke der elektrischen Anziehung der Bestandtheile jener Verbindung untereinander übertrifft: so erfolgt Zersetzung, indem der positive Pol des galvanischen Apparats den elektronegativen Stoff, der negative Pol den elektropositiven Stoff anzieht.

Wenn nun auch jene Hypothese noch manche Punkte der chemischen Verwandschaftslehre im Unklaren lässt und sich vorzugsweise nur auf das Verhalten elektrolytischer Substanzen bezieht: so bietet sie doch ein bequemes Mittel dar, gewisse Regeln zur Erklärung der chemischen Processes aufzustellen. Nach ihr muss jede chemische Verbindung als binär betrachtet werden, jede einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandtheil enthalten.

Bei elektrolytischen Körpern ist durch die Elektrolyse selbst zu bestimmen, welcher der elektropositive und welcher der elektronegative Bestandtheil derselben sei; bei solchen, die aber nicht elektrolytisch werden können, schliesst man aus dem Verhalten der gleichnamigen Bestandtheile in elektrolytischen Verbindungen darauf. Jedenfalls ist die Unterscheidung von elektropositiven und elektronegativen Bestandtheilen von grosser Wichtigkeit für die Erklärung chemischer Prozesse, indem sie die Regel auszusprechen erlaubt, dass bei jedem chemischen Prozesse stets die elektropositiven mit den elektronegativen Stoffen sich vereinigen. Auch hängt der physikalische und chemische Charakter einer Verbindung vorzugsweise von der Natur des elektronegativen Bestandtheils ab, wie sich aus der Vergleichung einer Reihe von Verbindungen, die einen und denselben elektronegativen Bestandtheil enthalten, mit einer andern ergibt, deren Gliedern der elektropositive Bestandtheil (das Radical) gemeinsam ist. Auch die Quantität des elektronegativen Bestandtheils spielt dabei eine bedeutende Rolle, indem der chemische Charakter bei einer geringern ein anderer sein kann, als bei einer grössern. Die Wahrnehmung verschiedener Grade chemischer Verwandtschaft führt auf die Unterscheidung von mehr oder minder elektropositiven, wie mehr oder minder elektronegativen Stoffen. Die Elektrolyse hat gelehrt, dass der Sauerstoff immer am positiven Pole erscheint, der Wasserstoff, das Kalium und mehrere andere Metalle aber immer am negativen. Man nennt daher den Sauerstoff den elektronegativsten, die zuletzt genannten Stoffe die elektropositivsten aller Grundstoffe. Ueber die Stellung der verschiedenen Grundstoffe in einer mit dem elektronegativsten Stoffe beginnenden und mit dem elektropositivsten endigenden Reihe würde die Elektrolyse zu entscheiden haben; da aber nicht alle Stoffe sich untereinander verbinden und viele Verbindungen nicht elektrolytisch lassen: so muss man sich bei der Bestimmung einer solchen Reihe hauptsächlich an bekanntlich veränderliche Verwandtschaftsausserungen halten, wodurch sie denn nicht völlig sicher wird. Eine solche elektrochemische Reihenfolge der Grundstoffe ist folgende:

|               |              |            |
|---------------|--------------|------------|
| — Sauerstoff, | Tantal,      | Cadmium,   |
| Schwefel,     | Niobium,     | Kobalt,    |
| Selen,        | Pelopium,    | Nickel,    |
| Stickstoff,   | Titan,       | Eisen,     |
| Fluor,        | Kiesel,      | Zink,      |
| Chlor,        | Gold,        | Mangan,    |
| Brom,         | Osmium,      | Uran,      |
| Jod,          | Iridium,     | Cer,       |
| Phosphor,     | Platin,      | Thorium,   |
| Arsenik,      | Rhodium,     | Norium,    |
| Chrom,        | Ruthenium,   | Zirkonium, |
| Vanadin,      | Palladium,   | Aluminium, |
| Molybdän,     | Quecksilber, | Didym,     |
| Wolfram,      | Silber,      | Lanthan,   |
| Bor,          | Kupfer,      | Erbium,    |
| Kohlenstoff,  | Wismuth,     | Terbium,   |
| Antimon,      | Zinn,        | Yttrium,   |
| Tellur,       | Blei,        | Beryllium, |

Magnesium,  
Wasserstoff,  
Calcium,

Strontium,  
Baryum,  
Lithium,

Natrium,  
Kalium. +

Wiewohl, wie bereits gesagt wurde, diese Reihe nicht völlig sicher ist und unter veränderten Umständen in mancher Beziehung sich ändern kann: so bietet sie im Allgemeinen doch ein Hilfsmittel, bei Erklärung chemischer Prozesse zu entscheiden, wie sich die Stoffe untereinander vereinigen werden. Es wird sich nämlich immer der elektronegativere Stoff mit dem elektropositivern, der minder elektronegative mit dem minder elektropositiven verbinden.

Die meisten chemischen Prozesse werden in Berührung mit der atmosphärischen Luft und unter Mitwirkung des Wassers vorgenommen, wobei die physikalischen Eigenschaften beider Körper ebenso, wie die chemischen, wesentlich theiligt sind. Es soll hier in den folgenden beiden Abschnitten nur von den physikalischen Beziehungen der atmosphärischen Luft und des Wassers die Rede sein, in chemischer Hinsicht wird jene bei den Oxyden des Stickstoffs, dieses bei denen des Wasserstoffs näher betrachtet werden.

### Die atmosphärische Luft.

Die durchsichtige luftartige Hülle, welche unsere Erdkugel umgiebt und vermöge ihrer Schwere die Bewegungen jener theilt, nennen wir die Atmosphäre und die Substanz derselben die atmosphärische Luft.

Sie besitzt, wie jede Luftart, Ausdehnbarkeit, dringt zufolge derselben in die Tiefen der Erde, in alle Gefäße, in die Pflanzen und Thiere, und zeigt sich durch ihre Anwesenheit bei den mannigfachsten chemischen Processes wirksam.

Der Ausdehnbarkeit der atmosphärischen Luft setzt sich ihre Schwere entgegen, so dass sie sich nicht bis in's Unendliche ausdehnen kann, sondern in ihrer obern Begrenzung ein Sphäroid bilden muss, dessen Aequatorialden Polardurchmesser weit mehr übertrifft, als dies bei dem Erdkörper der Fall ist.

Die mittlere Höhe der Atmosphäre ist auf etwa 27 geographische Meilen berechnet worden, aber nur in einer Höhe von noch nicht 10 Meilen ist die durch die atmosphärische Luft bewirkte Strahlenbrechung noch nachweisbar. Erst in so starken Schichten ist die blaue Farbe der atmosphärischen Luft bemerkbar, auf deren Nuance der dunkle Weltenraum und die in der Luft schwebenden Wasserbläschen einen entschiedenen Einfluss äussern.

Durch ihre Schwere übt die atmosphärische Luft einen Druck auf die Erdoberfläche und alle Gegenstände derselben aus, der auf den pariser Quadrat-zoll etwa 16 Pfund preussisch beträgt, und mit der Entfernung von der Erde allmählig abnimmt. Durch diesen Druck befinden sich die Lufttheilchen in einer beständigen, jenem Drucke entsprechenden Spannung (Spannkraft der Luft). Den Luftdruck misst man mittelst des Barometers durch die Höhe der Quecksilbersäule desselben, die zufolge des oben angegebenen Druckes etwa 28 pariser Zolle (758 Millimeter) beträgt. Durch die Erhöhung und



Erniedrigung der Quecksilbersäule des Barometers wird man die Veränderungen im Drucke (der Spannkraft der Luft) gewahr, welche durch Luftbewegung, Verdunstung, Wolkenbildung u. s. w. fast beständig stattfinden.

Wenn man irgend eine Gasart in einer Glasglocke über Wasser oder Quecksilber abgesperrt hat: so befindet sich dieselbe in einem der atmosphärischen Luft gleichen Spannungszustande, wenn die Sperrflüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Glasglocke einen gleich hohen Stand hat. Ist aber innerhalb des Gefässes der Stand der Sperrflüssigkeit höher als ausserhalb, dann ist auch der Spannungszustand des abgesperrten Gases ein geringerer, als der der atmosphärischen Luft, weil dem Drucke der letztern auf die Sperrflüssigkeit ein der Höhe der innern Flüssigkeitssäule entsprechender Druck entgegen wirkt, und also nur die Differenz dieser beiden Drucke der Spannkraft des Gases das Gleichgewicht hält. Das Gas besitzt also nur einen Spannungszustand, der einem niederen Barometerstande entspricht und ist folglich in einem ausgedehntern Zustande. Bei vergleichenden Volummessungen von Gasen ist daher auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Man muss in solchen Fällen das Volum des Gases auf einen Barometerstand von 28 Zoll reduciren. Das MARIOTTE'sche Gesetz: das Volum eines Gases ändert seinen Raum umgekehrt proportional dem darauf ruhenden Drucke, findet hierbei Anwendung. Man hat daher zuerst den Stand des Barometers in der Atmosphäre (b) zu beobachten, ferner das Volum des abgesperrten Gases (V) in einem getheilten Glasgefässe zu messen, dann die Höhe der Sperrflüssigkeit innerhalb des Gefässes (h) zu bestimmen, und letztere (wenn es Quecksilber ist ohne

Weiteres, wenn aber Wasser nur  $\frac{1}{13,6}$  der gemessenen Höhe) von der im Barometer beobachteten Quecksilbersäule abzuziehen, um die Quecksilbersäule (b — h) zu finden, welche der Spannkraft des abgesperrten Gases entspricht. Nun verhält sich dem MARIOTTE'schen Gesetze zufolge das Volum (v) zu dem gemessenen (V), wie die zuletzt erwähnte Quecksilbersäule (b — h) zu 28 Zoll, wodurch das reducirte Volum  $v = \frac{V(b-h)}{28}$  wird.

Die atmosphärische Luft lässt sich vermittelst der Luftpumpe verdünnen und durch Verdichtungs- oder Compressionspumpen bis zu jedem beliebigen Grade zusammendrücken, ohne dabei flüssig zu werden, wesshalb sie zu den permanenten Gasen zu rechnen ist.

Das absolute Gewicht eines preussischen Cubikfusses reiner atmosphärischer Luft beträgt bei 760 Mill. Barometerstand und 0°C. etwa  $2\frac{3}{4}$  Loth preussisch; der Cubikzoll wiegt also 0,38 Gran (240 Gran = 1 Loth). Man gebraucht diese Bestimmung zur Berechnung sowohl des Gewichts einer dem Raume nach gemessenen Luftart, indem man das Volum mit dem specifischen Gewichte des Gases und dem absoluten Gewichte einer Volumeinheit atmosphärischer Luft multiplicirt, als auch des Raumes, den ein bestimmtes absolutes Gewicht eines luftartigen Körpers einnimmt, indem man mit dem Producte aus dem specifischen Gewichte des Gases in das absolute Gewicht einer Volumeinheit atmosphärischer Luft in das absolute Gewicht des Gases dividirt.

Bei dergleichen Rechnungen hat man indessen nicht nur auf den veränderlichen Spannungszustand der Gase, sondern auch auf die Veränderlichkeit des Volums derselben durch Temperatur Rücksicht zu nehmen. Man pflegt

deshalb bei Volumvergleichen von Gasen das Volum derselben auf  $0^{\circ}\text{C}$ . zu reduciren. Der in dem Abschnitt über Wärmeerscheinungen angegebene cubische Ausdehnungscoefficient der atmosphärischen Luft 0,3665 lehrt, dass ein bei  $0^{\circ}\text{C}$ . gemessenes Luftvolum 1, bei  $+100^{\circ}\text{C}$ . 1,3665 beträgt. Für  $1^{\circ}\text{C}$ . macht also der Ausdehnungscoefficient der Luft 0,003665 aus. Das Volum  $V$  einer bei  $n^{\circ}\text{C}$ . gemessenen, abgesperrten Luftmenge ist also, wenn das Volum derselben bei  $0^{\circ}\text{C}$ .  $=v$  gesetzt wird,  $=v + n \cdot 0,003665 v$ , woraus das Volum  $v$  jener Luftmenge sich zu  $\frac{V}{1 + n \cdot 0,003665}$  berechnet. Hat man es mit andern Luftarten, als

mit atmosphärischer Luft zu thun: so substituirt man deren Ausdehnungscoefficienten in dieser Formel, oder rechnet, falls derselbe unbekannt sein sollte, geradezu nach der Formel, da jedenfalls die Ausdehnungscoefficienten, zumal permanenter Gase, sehr wenig von einander differiren.

Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge von mehreren Gasen und Dämpfen, deren Vorhandensein zum Theil von der Stelle abhängig ist, wo sie aufgefangen wurde und auf locale Ursachen sich gründet. Einige dieser Gase und Dämpfe sind aber von der allgemeinsten Verbreitung und in der freien Atmosphäre überall anzutreffen. Es sind dies Stickstoffgas, Sauerstoffgas, Wasserdampf, kohlen-saures Gas und Ammoniakgas.

Stickstoffgas und Sauerstoffgas sind die Hauptbestandtheile der atmosphärischen Luft und diejenigen, die hinsichtlich ihres Mengeverhältnisses keiner Veränderung unterworfen sind, denn man findet sie in der freien Atmosphäre jederzeit im räumlichen Verhältnisse von 79 : 21 pct.

Der Wasserdampf, der nächst jenen Gasen den hauptsächlichsten unter den untergeordneten Gemengtheilen der Luft ausmacht, ist in seiner Quantität höchst veränderlich, indem grosse Wasserflächen, Regen und höhere Luftwärme darauf einen entschiedenen Einfluss ausüben.  $3\frac{1}{2}$  Raumprocente Wasserdampf sind indessen schon eine sehr bedeutende, in der heissen Jahreszeit warmer Klimate nur vorkommende Wassermenge. Die Temperaturabnahme in der Höhe, wodurch der grösste Theil des Wasserdampfs als Wolken niedergeschlagen wird, hindert übrigens denselben an seiner gleichmässigen Verbreitung.

Das kohlen-saure Gas, dessen Hauptquelle die Verwesung organischer Körper ist, zeigt sich nur in der Menge von 0,035 bis 0,05 Raumprocent von der atmosphärischen Luft. Im Sommer findet man wegen der durch die höhere Temperatur beförderten Zerstörung organischer Substanzen das Maximum, im Winter dagegen das Minimum des Kohlensäuregehaltes in der Luft. Ebenso hat man bemerkt, dass auf hohen Bergen eine grössere Menge Kohlensäure in der Luft vorkommt, als in niedrigen Gegenden, weil hier die Pflanzenwelt, deren unentbehrliches Nahrungsmittel die Kohlensäure ist, mehr davon verzehrt, als dort.

Das Ammoniakgas, das durch die Fäulnis organischer Körper erzeugt wird, findet sich in sehr wechselnder Menge zwischen 0,0001 und 0,0047 Raumprocent von der Luft, und zwar im Winter in der geringsten, im Sommer in der grössten Menge. Durch das zuerst gefallene Regenwasser wird es zum Theil auf die Erde zurückgeführt, es ist das stickstoffliefernde Nahrungsmittel der Pflanzen, worauf auch der Umstand hinzuweisen scheint, dass die Tagluft ärmer an Ammoniak, als die Nachtluft ist.

Wiewohl die atmosphärische Luft keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge ist: so zeigt sich das oben angegebene räumliche Verhältniss der beiden Hauptgemengtheile, des Stickstoff- und des Sauerstoffgases, in der Höhe der Atmosphäre ebenso, wie an der Erdoberfläche, während die specifischen Gewichte beider Gase nicht ganz unbedeutend differiren und man daher den schwereren Sauerstoff in grösserer Menge in der Nähe der Erdoberfläche vermuthen sollte. Aber die Ausdehnbarkeit, welche allen Luftarten zusteht, veranlasst auch in diesem Falle eine gleichmässige Durchdringung (Diffusion) beider Gase, welche durch Winde und Luftströmungen befördert wird. Dass aber atmosphärische Luft nur ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff ist, beweist der Umstand, dass man aus diesen beiden Stoffen im Raumverhältnisse von 79 : 21 ein Gas mischen kann, das, ohne irgend eine Temperaturerhöhung im Momente des Zusammenbringens zu zeigen, alle Eigenschaften kohlenstofffreier und trockner atmosphärischer Luft besitzt.

Trotz der häufigen Verbindungen, in welche der Sauerstoff eintritt, erleidet die Luft dennoch keine Verminderung dieses Bestandtheils, weil durch den Athmungsprocess der Pflanzen eine Quelle eröffnet ist, die jenen Verlusten das Gleichgewicht hält.

## Das Wasser.

Das Wasser findet sich auf der Erde in allen drei Aggregatzuständen, im festen als Eis, Schnee, Hagel und Reif, als Flüssigkeit in den Meeren, Seen, Flüssen, Bächen, Quellen, Brunnen und Wolken, als Dampf in der Atmosphäre.

Es hat bei diesem verschiedenen Vorkommen einen verschiedenen Grad von Reinheit. Am meisten verunreinigt ist das Meerwasser, von salzigem Geschmack, vom specifischen Gewichte 1,027, ungefähr  $3\frac{1}{2}$  Proc. Salze enthaltend, nämlich Chlornatrium ( $2\frac{1}{2}$  pct.), Chlormagnesium, schwefelsaures Kali, schwefelsaure Bittererde, Brommagnesium, schwefelsaure Kalkerde, doppelt-kohlensaure Kalk- und Bittererde. Wegen seines Gehaltes an Chlormagnesium, das ein zerfliessliches Salz ist, wird kein Gegenstand, der vom Meerwasser benetzt war, an der Luft völlig trocken. Man benutzt es zur Gewinnung des Seesalzes. Dem Meerwasser am ähnlichsten ist das salzige Wasser der Soolen, die ausser den Salzen des Meerwassers, unter denen wiederum das Chlornatrium das hauptsächlichste ist, noch schwefelsaures Natron, Chlorkalium, Jodnatrium und Jodmagnesium, doppelt-kohlensaures Eisenoxydul enthalten, aber hinsichtlich des Salzgehaltes qualitativ und quantitativ sehr von einander abweichen; des Chlornatriumgehaltes wegen dienen sie zur Kochsalzgewinnung.

Ihnen schliessen sich hinsichtlich ihres Salzgehaltes die zu medicinischen Zwecken gebrauchten Mineralwasser an, die man Thermen nennt, wenn sie eine höhere Temperatur (+ 36 bis 59°C.) haben; Sauerlinge, wenn sie von säuerlich pikantem Geschmacke sind und sich durch wenig Salze (hauptsächlich Chlornatrium, kohlensaures Natron), aber eine sehr grosse Menge Kohlensäure auszeichnen; Stahlwasser, wenn sie neben der Kohlensäure vorzüglich kohlensaures Eisenoxydul enthalten und dadurch zusammenziehend (dintenartig) schmecken; Schwefelwasser, wenn sie einen Gehalt von Schwefelwasserstoff besitzen und dadurch nach faulen Eiern riechen und

hepatisch (schwefelleberartig) schmecken; Bitterwasser, wenn sie wegen ihres Gehaltes von schwefelsaurer Bittererde von salzig-bitterm Geschmacke sind. Von allen diesen Wassern, die ihrer Heilkräftigkeit wegen Anwendung finden, benutzt man nur die Säuerlinge ihres Wohlgeschmacks wegen als Getränk; aus Bitterwasser stellt man auch bisweilen festes Bittersalz oder kohlen-saure Bittererde dar.

Brunnen- und Quellwasser, das gewöhnlich zum Trinkwasser dient, verdankt seinen erfrischenden Geschmack einer geringen Menge Kohlensäure, durch deren Vermittelung aber auch etwas kohlen-saure Kalkerde, bisweilen auch schwefelsaure Kalkerde, darin vorkommt. Dieser Kalksalze wegen, die die Seife zersetzen und theilweise in Wasser unlöslich machen, auch mit den Bestandtheilen mancher Speisen sich verbinden und ihr Erhärten verursachen, ist es zum Waschen und Kochen wenig geeignet (hartes Wasser). Doch verbessert es sich in letzterer Beziehung, wenn es durch ein langes Gerinne fließt, indem sich die kohlen-saure Kalkerde durch Verdunstung der lösenden Kohlensäure absetzt; allerdings verliert es aber auch dadurch seinen Wohlgeschmack (weiches Wasser).

Das Flusswasser, das durch den Zusammenfluss von Quellen entsteht, ist aus dem oben angegebenen Grunde gewöhnlich reiner von Kalksalzen (weicher) als das Quellwasser, und daher für technische und ökonomische Zwecke geeigneter, wenn es nicht durch zuviel organische Körper verunreinigt ist, von denen es eine gelbliche Farbe haben und beim längern Stehen einen fauligen Geruch annehmen kann.

Noch reiner als das Flusswasser ist das Schnee- und Regenwasser, das, wenn es im Freien aufgefangen wurde, meist nur in den zuerst niedergefallenen Portionen organischen Staub, Ammoniak und Salpetersäure (bei Gewitterregen) enthält.

Trübes, schlammiges Wasser macht man klar mittelst Filtration durch Kies oder Sand; gefärbtes oder übelriechendes dadurch, dass man es durch frisch ausgeglühte Holzkohle filtrirt, die jedoch bald unwirksam wird.

Vollkommen reines Wasser erhält man nur durch Destillation (destillirtes Wasser) aus einer kupfernen Blase mit kupfernem oder zinnernem Helm und Kühlgeräth dadurch, dass man das zuerst Uebergehende, in dem Kohlensäure und Ammoniak enthalten sein kann, so lange beseitigt, bis Bleiessig jene Stoffe durch weisse Trübung nicht mehr anzeigt, und dann nur die Destillation soweit fortsetzt, bis noch  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  der Wassermenge in der Blase übrig ist, was wegen der etwa vorhandenen organischen Substanzen geschieht, die bei weiterm Abdestilliren des Wassers anbrennen und das Destillat durch flüchtige Zersetzungsproducte verunreinigen könnten.

Zu Chlormagnesium enthaltendem Wasser setzt man eine Zeit lang vor der Destillation etwas gelöschten Kalk und rührt gut um; man zersetzt dadurch jenes Salz, das bei der Destillation Salzsäure abdestilliren lassen würde; füllt dann das ruhig stehen gelassene Wasser vom Bodensatze ab und unterwirft es nun der Destillation. Namentlich mit Meerwasser hat man so zu verfahren, um es zum Wirtschaftsgebrauche (auf Schiffen) tauglich zu machen.

Reines Wasser muss ganz farb-, (in dicken Schichten hat es eine blaue Farbe) geruch- und geschmacklos sein, in einer blanken Platinschale abgedampft durchaus keinen Rückstand hinterlassen, und weder von Bleiessig

(Kohlensäure und Ammoniak), noch von salpetersaurem Silberoxyd (Salzsäure), noch von Goldchlorid beim Aufkochen (flüchtige organische Substanzen) getrübt werden. Man muss es in verschlossenen Gefässen aufbewahren, weil es sonst atmosphärische Luft und die löslichen Gemengtheile derselben, Kohlensäure und Ammoniak, wieder aufnehmen kann.

Chemisch reines Wasser hat das specifische Gewicht = 1; ein preussischer Cubikfuss wiegt bei  $+ 4,1^{\circ}$  C. 66,1 preussische Pfunde, ein Cubikzoll 298,8 Gran; bei  $+ 18\frac{3}{4}^{\circ}$  C. wiegt jener genau 66 Pfund und dieser  $1\frac{2}{9}$  Loth (298,8 Gran).

Bei einer Temperatur, die nach Maassgabe der Ruhe zwischen  $0^{\circ}$  und  $- 10^{\circ}$  C. liegt und in luftleeren Gefässen sogar bis auf  $- 17^{\circ}$  C. sinken kann, wird das reine Wasser fest, indem es sich um  $\frac{1}{11}$  seines Volums bei  $0^{\circ}$  mit einer Kraft, die selbst Felsen zu sprengen vermag, ausdehnt, wodurch denn das gebildete (in dicken Schichten ebenfalls blau gefärbte) Eis das specifische Gewicht 0,916 erhält. Bei weiterm Erkalten zieht sich das Eis, dessen Ausdehnungscoefficient noch etwas grösser als der des Zinks ist, fortwährend zusammen. Unter gewissen Umständen kann das Wasser beim Festwerden krystallisiren; in bewegtem Wasser bildet es Nadeln, die sich an feste Körper ansetzen (Grundeis); langsam und ruhig verdunstendes Wasser aber sechsgliedrige Krystalle (Halbzweimalsechsfächner, sechsseitige Säulen).

Das flüssige Wasser hat eine so grosse Menge latenter Wärme, dass Wasser von  $+ 80^{\circ}$  C. erforderlich ist, um eine gleiche Gewichtsmenge Eis von  $0^{\circ}$  C. in flüssiges Wasser von  $0^{\circ}$  C. zu verwandeln.

Das reine Wasser besitzt die Eigenthümlichkeit, dass das Maximum seiner Dichtigkeit mit seinem Gefrierpunkte nicht zusammenfällt, sondern bei  $+ 4,1^{\circ}$  C. liegt. Es tritt daher bei ihm der merkwürdige Fall ein, dass ein und derselbe Körper bei zwei verschiedenen Temperaturgraden, nämlich über und unter dem Dichtigkeitsmaximum, ein gleiches Volum haben kann; so hat z. B. Wasser von  $+ 6^{\circ}$  C. und solches von  $+ 2,3^{\circ}$  C. gleiche Dichtigkeit. Durch diesen Umstand gefriert das Wasser in tiefern Wasserbehältern (Teichen u. s. w.) nie bis auf den Boden, und das auf demselben herabsinkende Wasser von  $+ 4^{\circ}$  C. sichert den Fischen eine für ihre Erhaltung hinreichend warme Umgebung. Salziges Wasser, z. B. Meerwasser, dagegen hat ein mit dem tiefer als  $0^{\circ}$  C. liegenden Gefrierpunkte desselben zusammenfallendes Dichtigkeitsmaximum.

Durch Druck lässt sich das reine Wasser nur wenig verdichten, nämlich durch eine Atmosphäre bei  $0^{\circ}$  C. nur um  $\frac{1}{20000}$  seines Volums u. s. f. proportional dem wachsenden Drucke. Das Wasser dehnt sich von seinem Dichtigkeitsmaximum an ungleichförmig bis zu seinem Siedepunkte aus, welcher unter 28 pariser Zoll Barometerstand bei  $+ 100^{\circ}$  C. liegt, unter einem höhern Luftdrucke aber einen grössern, unter einem niedern einen geringern Betrag hat. Man bedient sich deshalb verschlossener, mit Sicherheitsventil versehener Gefässe (PAPIN'scher Töpfe), in denen der der Ventil-Belastung entsprechende Dampfdruck den höhern Luftdruck ersetzt, um entweder zu gewissen Zwecken (z. B. beim Leimsieden) das Wasser heisser als  $+ 100^{\circ}$  C. zu machen, oder es an so hoch gelegenen Orten, wo wegen des niedrigern Luftdrucks das Wasser in offenen Gefässen noch unter  $+ 100^{\circ}$  C. siedet, wenigstens bis auf letztere Temperatur zu erhitzen. Dagegen wendet man verschlossene, mit Luftpumpen versehene Gefässe (Vacuumpfannen) dann an, wenn man einen

niedrigern Siedepunkt des Wassers als  $+ 100^{\circ}$  C. erzielen will, um der Zersetzung eines darin aufgelösten Körpers vorzubeugen (wie z. B. beim Abdampfen der Zuckerauflösungen).

Der Wasserdampf von  $+ 100^{\circ}$  C. ist 1700mal grösser als das flüssige Wasser von derselben Temperatur, d. h. ein Cubikfuss flüssiges Wasser von  $+ 100^{\circ}$  C. liefert 1700 Cubikfuss Wasserdampf von  $+ 100^{\circ}$  C. Das specifische Gewicht des Wasserdampfs ist  $= 0,62$ , das der atmosphärischen Luft von gleicher Temperatur und gleicher Spannkraft  $= 1$  gesetzt.

Die in dem Wasserdampfe enthaltene latente Wärme ist so bedeutend, dass sich mit einem Gewichtstheil Wasserdampf von  $+ 100^{\circ}$  C. 5,36 Gewichtstheile Wasser von  $+ 0^{\circ}$  C. bis auf  $+ 100^{\circ}$  C. erwärmen lassen, daher macht man von der Dampfheizung in den Gewerben eine mannigfache Anwendung, wodurch einmal der Vortheil hervorgeht, dass man auf weit ökonomischere Weise von einer einzigen Wärmequelle aus eine grössere Anzahl von Gefässen erhitzen kann, und dann, dass letztere nie eine zu hohe Temperatur, wie auf freiem Feuer, annehmen.

Der Wasserdampf lässt sich, wenn die Masse des Gefässes nicht chemisch auf denselben wirkt, ohne alle Veränderung, nur mit schwacher Steigerung seiner Spannkraft, bis zu jeder beliebigen höhern Temperatur erhitzen; durch lebhaft glühendes Platin zersetzt er sich aber in seine Bestandtheile, die man jedoch, wenn sie sich nicht wieder verbinden sollen, sogleich aus der Umgebung jenes Metalls fortzuschaffen hat.

Das Wasser bildet nicht nur bei seinem Siedepunkte, d. h. demjenigen Punkte, wo seine Spannkraft dem des Luftdrucks gleich ist, Dampf, es verdunstet auch schon unter demselben und selbst noch bei sehr niedrigen Temperaturen, indem man noch unter  $- 20^{\circ}$  C. eine Spannkraft des Wasserdampfs durch eine sehr kleine Quecksilbersäule nachzuweisen vermag.

Aehnlich dem Wasser verhält sich die Mehrzahl der flüchtigen Körper, weshalb das hier im Allgemeinen über die Verdunstung Gesagte auch auf andere Substanzen anwendbar ist.

Geschieht die Verdunstung im luftleeren Raume: so sättigt sich derselbe in sehr kurzer Zeit mit Wasserdampf, d. h. er nimmt eine von seiner Grösse und seiner Temperatur abhängige Menge davon auf, die nun eine bestimmte Dichtigkeit und Spannkraft hat.

Bei unveränderter Temperatur und hinreichendem Vorrath flüssigen Wassers ändert sich die Dichtigkeit und Spannkraft des Wasserdampfes nicht, wenn auch der Raum sich vergrössert oder verkleinert; in jedem Falle erzeugt sich sofort eine grössere Menge Wasserdampf, in diesem wird eine Quantität desselben zur Flüssigkeit verdichtet, der Sättigungszustand zeigt sich also unabhängig vom Raume.

Hat aber ein Raum bei einer bestimmten Temperatur weniger Dampf, als zur Sättigung erforderlich ist, und es ist nichts Flüssiges in demselben mehr vorhanden: so erfolgt bei Vergrösserung des Raumes in umgekehrter Proportion mit derselben Verminderung der Dichtigkeit und Spannkraft des Dampfes nach dem auch für Gase geltenden MARIOTTE'schen Gesetze, bei Verkleinerung des Raumes aber Zunahme der Dichtigkeit und Spannkraft bis das der Temperatur entsprechende Maximum, der Sättigungszustand, eingetreten ist, von wo ab Niederschlagung des Dampfes stattfindet.

Bei constantem Raume und Ueberschuss von flüssigem Wasser ändert sich aber mit der Temperatur auch der Sättigungszustand, d. h. Dichtigkeit und Spannkraft; wenn letztere bei  $+ 100^{\circ}$  C. den Druck einer Atmosphäre beträgt: so ist sie bei  $+ 121,4^{\circ}$  C. zwei, bei  $+ 135,1^{\circ}$  C. drei, bei  $+ 145,4^{\circ}$  C. vier Atmosphären u. s. w., indem die einer Atmosphäre entsprechenden Temperaturdifferenzen immer kleiner werden. Ebenso nehmen aber auch bei abnehmender Temperatur Dichtigkeit und Spannkraft in einem rasch fallenden Verhältnisse ab; der Sättigungszustand zeigt sich also lediglich von der Temperatur abhängig.

Veränderliche Temperatur in constantem Raume, der nur Wasserdampf und kein flüssiges Wasser enthält, verursacht bei stattfindender Zunahme eine schwache Steigerung der Spannkraft bei gleichbleibender Dichtigkeit, z. B. bei  $+ 121,4^{\circ}$  C. würde die Spannkraft solches Wasserdampfes nur  $1\frac{1}{19}$  Atmosphäre betragen; bei stattfindender Abnahme der Temperatur wird auch die Spannkraft eben so allmähig abnehmen, bis der Punkt eingetreten ist, bei dem die vorhandene Dampfmenge hinreicht, den Sättigungszustand des Raumes zu bewirken; von da ab beginnt denn bei fortdauernder Abkühlung auch die Dichtigkeit des Dampfes mit der Spannkraft abzunehmen, indem der Dampfüberschuss fortwährend condensirt wird.

Dieselben Verhältnisse zeigen sich auch, wenn Wasserdampf mit irgend einem oder mehreren Gasen oder Dämpfen, die nur nicht chemisch aufeinander wirken dürfen, in einen gemeinschaftlichen Raum gebracht werden. Der Raum nimmt in diesem Falle nur nach Maassgabe der Temperatur gerade so viel von jedem der Dämpfe auf, als er im leeren Zustande aufgenommen haben würde, und die Dichtigkeit und Spannkraft seiner Füllung ist also gleich der Summe der Dichtigkeiten und Spannkraft der darin vorhandenen Gase und Dämpfe. Aber die Zeit, während welcher die Sättigung des bereits mit Luft gefüllten Raumes vor sich geht, ist weit grösser, als bei Sättigung des leeren Raumes.

Dies giebt sich beim Verdunsten des Wassers an der freien Luft zu erkennen, wo es um so langsamer von statten geht, je höher der Luftdruck ist und je mehr sich die Atmosphäre ihrem Sättigungszustande mit Wasserdampf nähert. Man sucht daher sowohl im Grossen, wie im Kleinen bei vorzunehmender Verdunstung des Wassers durch die Luftwärme beschleunigend auf jene zu wirken, indem man darauf Einfluss habende Umstände benutzt. Einmal bedient man sich zu diesem Zwecke möglichst flacher Gefässe (Abdampfschalen, Abdampfpfannen, Salzteiche in den Seesalinen), oder zertheilt die wässerige Flüssigkeit in möglichst dünne Schichten oder einen Regen von Tropfen (Gradirung auf den Salinen), um eine möglichst grosse Oberfläche des Wassers zu erzielen, von der aus gleichzeitig sich eine grössere Menge Wasserdampf durch die Verdunstung bilden kann, als von einer kleinen. Dann sucht man, wo es angeht, den Luftdruck, der auf der verdunstenden Wasseroberfläche ruht, zu vermindern (Luftpumpen, Vacuumpfannen). Endlich bringt man den gebildeten Wasserdampf aus der Umgebung des verdunstenden Wassers so schnell als möglich fort, um den Sättigungszustand des Raumes fortwährend fern zu halten. Es geschieht dies an der freien Luft durch Benutzung der trockensten Winde, denen man das verdunstende Wasser aussetzt (Gradirung), oder in geschlossenen Räumen durch zweckmässige Ventilation, durch welche trockene Luft fortwährend eingeleitet und die feuchte Luft herausgejagt wird (Trockenstuben in Zucker- und Kattunfabriken); oder durch Einspritzen von

kaltm Wasser, wodurch der erzeugte Wasserdampf theilweise wenigstens niedergeschlagen wird (Vacuumpfannen); oder durch Hinstellen von solchen Körpern, die Wasserdampf aufsaugen (Schwefelsäure, Chlorcalcium). In ähnlicher Weise wirkt auch der Wasserdampf (oder ein anderer Dampf) oftmals durch Bewegung auf die Fortschaffung anderer verdunstbarer und selbst nicht verdunstbarer Körper (beim Kalkbrennen, beim Herauskommen der Borsäure aus der Erde).

Auch beim Verdunsten des Wassers wird dieselbe Wärmemenge gebunden, wie beim Sieden, wodurch sich denn die starke Abkühlung erklärt, die schnell verdunstendes Wasser erleidet (Alkarrazas, Eisbildung in Ostindien, Hagel, Gefrieren des Wassers unter der Luftpumpe).

Wird der Wasserdampf durch Vermischung mit kälterer Luft abgekühlt: so verdichtet er sich theilweise zu kleinen, eine Zeit lang in der Luft schwebenden Bläschen oder Tröpfchen (Wolken, Rauch, Nebel); oder, wenn die Abkühlung bis zu  $0^{\circ}$  C. erfolgte, zu Schnee, welcher letztere bei ruhiger Luft nicht selten als sechsgliedriges Krystallskelett (Schneestern) erscheint. Dagegen bekleidet der durch feste Körper abgekühlte Wasserdampf letztere, je nach der verschiedenen Temperatur, mit einem aus allmählig zusammenfließenden Tröpfchen oder aus kleinen Kryställchen bestehenden Ueberzuge (Wasserbeschlag, Thau, Reif).

Aus der Luft wird der Wasserdampf entweder durch poröse Körper (Kohle, organische Körper, pulverisirte Substanzen) aufgesaugt und durch Verdichtung flüssig gemacht (hygroskopische Körper); oder durch solche Stoffe aufgenommen, die sich damit chemisch verbinden (Kalihydrat, Schwefelsäure, Chlorcalcium) und die man deshalb auch zur völligen Austrocknung feuchter Gase benutzt.

Die Menge des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Wasserdampfes bestimmt man entweder durch directe oder indirecte Versuche.

Erstere werden folgendermaassen angestellt. Durch eine lange Glasröhre, die mit Asbest ausgelegt, mit concentrirter Schwefelsäure inwendig gleichförmig befeuchtet, abgewogen und dann an eine kleine Röhre mit wasserfreiem Chlorcalcium, die wiederum mit einer geräumigen Wasserflasche in Verbindung steht, befestigt worden ist, lässt man die zu untersuchende Luft langsam strömen, indem das in der Wasserflasche befindliche Wasser durch einen Hahn am Boden der Flasche in ein untergestelltes graduirtes Gefäss abgeleitet wird. Das Maass des abgeflossenen Wassers ist gleich dem Volume der durch die Asbeströhre gegangenen Luft; das Uebergewicht der Asbeströhre aber die in jenem Luftvolum enthalten gewesene Wassermenge. Das Chlorcalciumrohr verhütet, dass während des Versuchs Wasserdämpfe aus der Wasserflasche in die Asbeströhre treten können.

Die indirecte Bestimmung des Wassergehaltes der atmosphärischen Luft geschieht durch das Hygrometer von DANIELL oder durch das Psychrometer von AUGUST.

Mittelst des DANIELL'schen Hygrometers bestimmt man zunächst die Temperatur, zu der die Luft abgekühlt werden kann, bis der erste Wasserniederschlag erfolgt (Thaupunkt). Man hat dann die Temperatur gefunden, bei der die Luft durch die Wassermenge, die sie enthält, gesättigt sein würde. Vergleicht man nun die dem Thaupunkt entsprechende Spannkraft des Wasserdampfes mit der der beobachteten Lufttemperatur entsprechenden (nach



vorhandenen Tabellen): so ergibt sich proportional diesen beiden Werthen die relative Dampfmenge, wobei man die letzte Zahl = 100 setzt und also durch die erste die Procente der Dampfmenge ausdrückt, welche zufolge der beobachteten Lufttemperatur zur Sättigung der Atmosphäre erforderlich gewesen sein würde. Um aber die absolute Dampfmenge, welche in der Luft enthalten ist, hygrometrisch zu bestimmen, braucht man nur die dem Thaupunkte entsprechende Spannkraft aus den Tabellen zu entnehmen und durch den beobachteten Barometerstand zu dividiren; der erhaltene Quotient wird alsdann das räumliche Verhältniss des Wasserdampfs zur atmosphärischen Luft ausdrücken.

Durch das AUGUST'sche Psychrometer wird die Differenz zweier Thermometer bestimmt, von denen das eine eine stets nassgehaltene Kugel hat. Bei völlig gesättigter Luft ist die Differenz der Temperaturangaben beider Thermometer 0, aber um so grösser, je trockner die Luft ist. Dieser Differenz nun ist die in der Luft vorhandene Dampfmenge proportional. Aus den für dieses Instrument berechneten Tabellen liest man alsdann die Wasserdampfmenge ab.

Das Wasser lässt sich mit vielen Flüssigkeiten vermischen, es löst sehr viele feste und luftartige Körper auf. Eine Auflösung muss stets eine solche Zertheilung eines Körpers in einer Flüssigkeit sein, dass die Theilchen des Körpers, selbst durch bewaffnete Augen, nicht mehr unterschieden werden können, sondern mit der Flüssigkeit ein vollkommen gleichartiges und durchsichtiges Ganze bilden. Trübe Auflösungen verrathen Theilchen, welche nur suspendirt oder aufgeschwemmt und durch das Mikroskop sichtbar sind (Emulsionen).

Bei jeder Auflösung eines festen Körpers in Wasser wird Wärme gebunden, also entsteht Abkühlung; zeigt sich aber Temperaturerhöhung: so kündigt dies stets zugleich einen chemischen Process an, von denen bei den Verbindungen des Wasserstoffs näher die Rede sein wird.

Das Wasser nimmt von den darin löslichen festen Körpern bei jeder Temperatur nur eine gewisse Menge auf und ist alsdann mit diesem Stoffe gesättigt. Es ist aber dann noch fähig, von einem zweiten, dritten u. s. w. Körper aufzunehmen, indem sich ein Theil des früher Gelösten wieder abscheidet.

Die auflösende Kraft des Wassers steigert sich bei den meisten Substanzen mit der Temperatur; bei einigen wenigen bleibt sie sich gleich (Kochsalz), oder nimmt sogar ab (Kalkhydrat).

Viele Stoffe, welche bei höherer Temperatur vom Wasser in bedeutend grösserer Menge gelöst werden, setzen sich beim Erkalten von in der Hitze gesättigten Auflösungen in Krystallen ab und hinterlassen eine bei der Lufttemperatur gesättigte Auflösung (Mutterlauge). Je langsamer die Abkühlung erfolgt, desto grösser und regelmässiger werden die Krystalle, denen man oftmals einen festen Anhaltepunkt durch Eintauchen von Holzstäben in die krystallisirende Flüssigkeit gewährt.

Grössere Krystalle enthalten nicht selten noch in Höhlungen und Klüften kleine Quantitäten Mutterlauge, welche das Zerknistern (Decrepitiren) der Krystalle beim Erwärmen, bisweilen sogar schon beim Erwärmen durch die Hand veranlassen (Salpeter). Oft gelingt es, durch fleissiges Umrühren der krystallisirenden Auflösung beim Erkalten die Krystallbildung so zu stören,

dass keine Mutterlauge umschlossen bleibt; zuweilen erreicht man indess selbst dadurch nicht vollständig die beabsichtigte Wirkung (Kochsalz).

Nichtgesättigte Auflösungen können durch Verdampfung des überschüssigen Wassers bis zur Sättigung gebracht werden (Concentration einer Auflösung); bei weiter fortgesetzter Abdampfung sogar zum allmähigen Absetzen des aufgelösten Körpers, der hierbei bisweilen auch krystallisirt (Kochsalz). Durch Abdampfen gesättigter Auflösungen mittelst der Luftwärme erhält man gewöhnlich die schönsten und regelmässigsten Krystalle; bei einigen Substanzen aber auch nur baumförmige Massen sehr kleiner und undeutlicher Krystalle (Efflorescenzen), indem die am obern Rande der Flüssigkeit abgesetzten festen Körper zwischen sich und den Gefässwänden die übrige Auflösung capillarisch in die Höhe ziehen und sogar Veranlassung geben, dass die Flüssigkeit an den äussern Gefässwänden herabfließt und krystallisirt, ein Verhalten, was man das Kriechen zu nennen pflegt.

Wässerige Auflösungen verschiedener Stoffe haben einen weit niedrigeren Gefrier- und einen weit höhern Siedepunkt, als reines Wasser. Beim Gefrieren von Auflösungen scheidet sich aber immer der aufgelöste Körper, sei er flüssig oder fest, vom Eise und bildet nun mit dem noch übrigen Wasser eine Auflösung, die wiederum einen niedrigeren Gefrierpunkt besitzt, wodurch man eben sowohl concentrirtere Auflösungen, als auch, wenn man das Gefrieren bis über den Sättigungszustand der Auflösung fortdauern lässt, eine völlige Abscheidung des aufgelösten Körpers erlangen kann. Es erklärt sich hieraus, warum Auflösungen, z. B. Meerwasser, deren Dichtigkeitsmaximum mit ihrem Gefrierpunkt zusammenfällt, dennoch das gebildete Eis oben absetzen.

Auch luftartige Körper lösen sich in sehr verschiedener Menge im Wasser auf und zwar in kälterem mehr als in wärmerem, unter stärkerem Luftdruck in grösserer, unter schwächerem in geringerer Quantität. Auch hier kündigt bedeutendere Wärmeentwicklung stattfindende chemische Processe an, die eine wahre Auflösung von diesen Fällen unterscheiden lässt. Von atmosphärischer Luft nimmt Wasser unter dem gewöhnlichen Luftdrucke etwa 5 Raumprocent auf; aber weil der Stickstoff minder auflöslich ist, als der Sauerstoff, von jenem verhältnissmässig weniger, als von diesem, so dass die im Wasser befindliche atmosphärische Luft beide Gase im räumlichen Verhältnisse von 68 : 32 enthält, was für den Athmungsprocess der durch Kiemen athmenden Wasserthiere von hoher Bedeutung ist.

Die im Wasser aufgelösten Luftarten entweichen durch nachlassenden Druck, durch die Berührung mit rauhen Körpern, durch Erhitzen und Gefrieren, durch welchen letztern Umstand das Eis häufig beim schnellen Festwerden blasig wird und dann ein noch geringeres specifisches Gewicht als das normale (0,916) erhält. Das Wasser bildet den Hauptgemengtheil aller Pflanzen- und Thierkörper, und findet sich in chemischer Bindung nicht nur in den meisten organischen Stoffen, sondern auch in vielen künstlichen und natürlichen anorganischen chemischen Verbindungen (siehe Wasser bei den Verbindungen des Wasserstoffs).

# Die anorganische Chemie

oder

## die Grundstoffe und ihre anorganischen Verbindungen.

---

Die bis jetzt bekannten 62 Grundstoffe sind, ihrem Verhalten gegen Licht, Wärme und Elektrizität nach, entweder undurchsichtige Wärme- und Elektrizitätsleiter oder Metalle, oder durchsichtige Nichtleiter der Wärme und Elektrizität oder Nichtmetalle. Die erste Abtheilung enthält 49, die letztere 13 Grundstoffe.

### I. Die nichtmetallischen Grundstoffe und ihre Verbindungen.

Sie sind wegen ihrer Verbreitung in der Natur als Bestandtheile der Atmosphäre und des Wassers, der Pflanzen und der Thiere, und als Hauptbestandtheile der Mineralien die wichtigsten Körper und bilden daher diejenige Abtheilung, welche man zuerst kennen lernen muss.

Die Nichtmetalle sind entweder permanente Gase, wie der Sauerstoff, der Wasserstoff und der Stickstoff, oder feste Körper, wie der Kohlenstoff, der Schwefel, das Selën, der Phosphor, das Bor und der Kiesel; oder Salzbildner, wie das Chlor, das Fluor, das Brom, das Jod, wozu man noch einen zusammengesetzten Körper, das Cyan, rechnet, weil es in seinem chemischen Verhalten viel Aehnlichkeit mit den Salzbildnern zeigt.

#### 1. Die permanenten Gase.

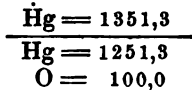
Der Sauerstoff. *Oxygenium.* O. 100,00.

Vorkommen. Im freien Zustande in der atmosphärischen Luft ( $\frac{1}{5}$  vom Raume derselben); im chemisch verbundenen im Wasser ( $\frac{8}{9}$  vom Gewichte desselben), in den natürlichen Oxyden und Sauerstoffsalzen, in den Pflanzen und Thieren.

Eigenschaften. Existirt in 2 allotropischen Zuständen  $^a\text{O}$  und  $^b\text{O}$ . Der  $^a\text{O}$  ist ein farb-, geruch- und geschmackloses permanentes Gas vom specifischen Gewichte 1,105. 22 Volume Wasser verschlucken 1 Volum desselben. Unterhält das Athemholen und das Verbrennen aller solcher Körper weit lebhafter,

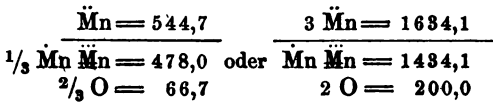
die auch in der atmosphärischen Luft brennen können. Der  ${}^b\text{O}$ , der ebenfalls ein Gas ist, wirkt bei gewöhnlicher Luftwärme weit energischer auf Körper als der  ${}^a\text{O}$ , verbindet sich z. B. mit Wasser, zersetzt Jodkalium unter Bildung von Kali, wird aber durch Erhitzung bis auf  $+ 200^\circ \text{C}$ . in  ${}^a\text{O}$  verwandelt.

Darstellungen des  ${}^a\text{O}$ . 1. Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd bis über  $+ 360^\circ \text{C}$ . in einer Glasretorte.



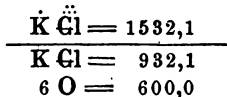
Es liefert also  $1351,3 : 100,0 = 100 : 7,4$  Gewichtsprocente Sauerstoff.

2. Durch heftiges Rothglühen von Braunstein (Mangansuperoxyd) in einer eisernen Retorte.



gibt  $544,7 : 66,7 = 100 : 12,2$  oder  $1634,1 : 200 = 100 : 12,2$  Gewichtsprocente Sauerstoff.

3. Durch Schmelzen und fortgesetztes Erhitzen von chloresurem Kali in einer Glasretorte.



liefert  $1532,1 : 600,0 = 100 : 39,1$  Gewichtsprocente Sauerstoff.

Durch Vermengen des chloresuren Kalis mit gepulvertem Braunstein entwickelt sich beim Erhitzen das Gas lebhafter, ohne dass der Braunstein verändert wird.

4. Durch Elektrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers, wobei zugleich Wasserstoff gewonnen wird. Durch Hindurchleiten durch eine erhitzte Röhre zersetzt man die Beimengung von Wasserstoffsäure, wodurch das Gas riechend ist.

Kleinere Quantitäten Sauerstoff, wie überhaupt jedes Gases, fängt man in Glaszylindern oder Glocken, grössere dagegen in gläsernen oder kupfernen Gasometern auf, in denen man es länger aufbewahren und woraus man es bequemer zur Anstellung von Versuchen in beliebige Gefässe füllen kann. Soll es zu irgend einem Versuche ganz trocken sein, so leitet man es aus dem Gasometer durch ein Glasrohr, das mit Stückchen wasserfreien Chlorcalciums gefüllt ist.

Darstellung des  ${}^b\text{O}$ . Man leitet vollkommen getrockneten  ${}^a\text{O}$  durch eine Röhre, in der man beständig elektrische Funken überschlagen lässt.

Gebrauch. Zum Athmen, wozu er aus der atmosphärischen Luft genommen wird, ebenso zum Verbrennungsprocesse. Reiner Sauerstoff, in die Lungen solcher Personen geblasen, die durch erstickende Luftarten der Besinnung beraubt sind, kann Wiederbelebung veranlassen. Ausserdem benutzt man den Sauerstoff bei der chemischen Analyse, zur Darstellung der Knallluft &c.

Verbindungen. Der Sauerstoff geht Verbindungen mit allen andern Grundstoffen (Fluor allein ausgenommen) ein; den Process dieser Vereinigung nennt man die Oxydation. Es findet bei derselben immer Wärmeentwicklung statt; zeigt sich aber auch Licht: so nennt man die Oxydation eine Ver-

brennung. Das Product einer Oxydation wird ein Oxyd und der in demselben neben dem Sauerstoff vorhandene elektropositive Bestandtheil (Grundstoff) das Radical des Oxydes genannt. Einem Oxyde Sauerstoff entziehen (das Radical desselben darstellen) heisst: es reduciren (Reduction).

Die Oxyde sind entweder fähig, sich unter einander zu verbinden, oder nicht. Jene nennt man Basen und Säuren, diese Suboxyde und Superoxyde. Ein und derselbe Grundstoff kann Oxyde von allen diesen vier Abtheilungen, von einer sogar mehrere liefern. Bei demselben Radical folgen sie sich dann vom sauerstoffärmsten an: Suboxyd, Basis, Superoxyd, Säure. Die Sauerstoffmengen in einer solchen Oxydreihe stehen immer in einem einfachen Zahlenverhältnisse zu einander. Hat ein Radical mehrere Basen, so nennt man sie Oxydul, Sesquioxydul, Oxyd, Sesquioxyd, wovon man die Namen Oxydul und Oxyd anwendet, wenn es deren zwei und Oxyd, wenn es deren nur eine besitzt. Mehrere Säuren eines Radicals unterscheidet man in der Benennung durch Verbindung des Radicalnamens mit dem Wort Säure in ein Hauptwort, oder durch Vorsatz des Radicalnamens mit adjectiver Endigung vor das Wort Säure, oder dadurch, dass man in diesen beiden Fällen noch „unter“ oder „über“ vorsetzt. Z. B. die Säuren des Schwefels von der sauerstoffärmsten an heissen: unterschweflige Säure, schweflige Säure, Unterschwefelsäure, Schwefelsäure; die des Chlors aber unterchlorige Säure, chlorige Säure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure.

Von diesen Namen gebraucht man indessen nur die nach der ersten und zweiten Weise gebildeten, wenn nur zwei (z. B. Arsensäure und arsenige Säure), und allein den erstern, wenn nur eine Säure eines und desselben Radicals existirt (z. B. Kieselsäure).

Alle Oxyde sind entweder anorganische oder organische. Die Radicale jener sind Grundstoffe, die Radicale dieser aber bestehen aus mehreren Grundstoffen (Nichtmetallen). Suboxyde, d. h. verbindungsunfähige Oxyde vom geringsten Sauerstoffgehalte kommen nur mit metallischem Radicale vor; es nähern sich ihnen diejenigen anorganischen Oxyde mit nichtmetallischem Radical, sowie diejenigen organischen Oxyde, die man indifferenten nennt, weil sie sich zwar mit andern Oxyden verbinden lassen, aber durch diese Verbindungen nicht zu erkennen geben, ob sie Basen oder Säuren sind. — Entschiedeneren chemischen Charakter haben die Basen, deren es solche mit metallischem (anorganische) und solche mit zusammengesetztem Radicale (organische) giebt. Man erkennt sie einmal daran, dass sie bei der Elektrolyse ihrer Verbindungen mit Säuren am negativen Pol erscheinen, ferner daran, dass sie zu den Säuren die grösste Verwandtschaft haben und endlich — doch nur die stärksten unter ihnen — dass sie rothes Lackmuspapier bläuen und laugenartigen (oder bitteren) Geschmack besitzen. — Es giebt nur anorganische Superoxyde mit metallischen, seltner mit nichtmetallischen Radicalen; ausser mit Wasser gehen sie mit keinem andern Oxyde Verbindungen ein, wesshalb sie auch zu den verbindungsunfähigen Oxyden gerechnet werden müssen. Aber durch Erhitzen verlieren sie einen Theil ihres Sauerstoffgehaltes und werden zu Basen; daher können sie auch zur Sauerstoffentwicklung dienen. — Ebenso entschieden, wie der chemische Charakter der Basen, ist der der Säuren, deren es ebenfalls anorganische und organische giebt. Bei der Elektrolyse ihrer Verbindungen mit Basen treten sie am positiven Pole hervor, zeigen die grösste Verwandtschaft zu den Basen, färben — wenigstens die

stärksten unter ihnen — blaues Lackmuspapier roth und zeichnen sich durch sauren Geschmack aus. Man braucht also nur eine starke Base zu kennen, um damit alle Säuren, und eine starke Säure, um damit alle Basen als solche zu bestimmen.

Bei der Festsetzung der Mischungsgewichtsanzahl des Sauerstoffs, der in den Oxyden enthalten ist, ist man von der Annahme ausgegangen, dass die stärksten anorganischen Basen aus einem Mischungsgewicht Metall und einem Mischungsgewicht Sauerstoff beständen. Durch Vergleichung sowohl der verschiedenen Oxyde eines und desselben Radicals untereinander, als auch der Basen mit den damit verbundenen Säuren, hat man dann die Anzahl Sauerstoffmischungsgewichte bestimmt, die in den übrigen Oxyden angenommen werden müssen. Es ergibt sich aus dieser Vergleichung, dass die anorganischen Oxyde eine einfachere Zahl von Mischungsgewichten der Grundstoffe enthalten, als die organischen, und dass jene wiederum durch sehr einfache Zahlenverhältnisse sich von einander unterscheiden. Folgende Zahlenverhältnisse der Mischungsgewichte sind die bei anorganischen Oxyden gewöhnlich vorkommenden, wobei das erste Glied die Zahl der Mischungsgewichte des Radicals, die zweite aber die Zahl der Mischungsgewichte des Sauerstoffs bedeutet: 2 : 1; 1 : 1; 2 : 3; 1 : 2; 2 : 5; 1 : 3; 2 : 7. Die drei ersten Verhältnisse finden sich bei den Basen, das mittlere bei den stärksten derselben; das vierte Verhältniss hauptsächlich bei den Superoxyden; die letzten fünf Verhältnisse vorzugsweise bei den Säuren, und unter ihnen das sechste bei den stärksten Säuren. Indessen ist aus der alleinigen Betrachtung der chemischen Formel noch kein Schluss auf den chemischen Charakter eines Oxydes zu machen, da sich indifferente Oxyde, Basen, Superoxyde und Säuren finden, die eine gleiche Formel haben. Man muss nothwendig das Verhalten eines Oxydes zu ändern untersuchen, um es in die richtige der vier Hauptabtheilungen zu bringen.

Die wichtigsten der Verbindungen der Oxyde untereinander sind die der Basen mit den Säuren oder die Sauerstoffsalze. Eine Basis giebt oft mit derselben Säure mehr als eine Verbindung. Man nennt alsdann diejenige neutrale Sauerstoffsaltz, bei der sich die Eigenschaften der Basis und der Säure am vollständigsten gegen einander aufgehoben (neutralisirt) haben, wesshalb durch die wässrige Auflösung vieler unter diesen rothes und blaues Lackmuspapier auch nicht verändert wird. Alle andern Sauerstoffsalze derselben Basis und Säure heissen entweder basische, wenn sie mehr Basis, oder saure, wenn sie mehr Säure, als das neutrale Salz enthalten. Um da, wo es mehrere basische oder mehrere saure Salze giebt, sie durch die Benennung zu unterscheiden, setzt man jedem derselben einen Coëfficienten vor, der den Säuregehalt des Salzes mit dem des neutralen vergleicht, und der daher ein Bruch bei den basischen und eine ganze oder gemischte Zahl bei den sauren Salzen ist.

Da man die Anzahl Sauerstoffmischungsgewichte in den Säuren durch Analyse solcher neutralen Sauerstoffsalze bestimmt hat, die eine aus einem Mischungsgewicht Metall und einem MG. Sauerstoff bestehende Basis enthalten: so ist es nur weitere consequente Folgerung, wenn man die neutralen Sauerstoffsalze jener Basen als aus einem MG. Basis und einem MG. Säure bestehend betrachtet. Es zeigt sich nun, dass in allen neutralen Salzen derselben Säure das Verhältniss des Sauerstoffes in der Basis zum Sauerstoff in

der Säure ein constantes ist; dasselbe findet auch bei den Sauerstoffsalzen der schwächern Basen statt; man hat daher in diesen, deren Basen 3 MG. Sauerstoff enthalten, auch 3 MG. Säure anzunehmen. Das Sauerstoffverhältniss eines neutralen Salzes heisst Sättigungsverhältniss und wird immer  $1 : x$  ausgedrückt, worin 1 die Anzahl Sauerstoffmischungsgewichte der Basis und  $x$  die der Säure bezeichnen. Die Sauerstoffverhältnisse der basischen Salze lassen sich dann  $1 : y$  ausdrücken, worin  $y < x$ , die der sauren Salze  $1 : z$  bezeichnen, worin  $z > x$  ist. Dadurch, dass man  $\frac{y}{x}$  oder  $\frac{z}{x}$  als Coëfficienten vor den Namen des basischen oder sauren Salzes setzt, erhält man, wie oben angegeben wurde, eine unterscheidende Benennung der basischen und sauren Salze.

Sauerstoffsalze können sich wieder mit andern Sauerstoffsalzen zu Doppelsauerstoffsalzen vereinigen; die gewöhnlichsten darunter sind die, welche eine Säure, aber zwei Basen haben.

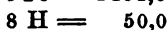
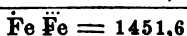
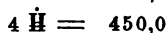
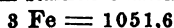
Endlich giebt es noch Verbindungen zweier Basen miteinander — Doppeloxyde und, weit seltner als diese, Verbindungen zweier Säuren — Doppelsäuren. In diesen letztern beiden Klassen von Verbindungen pflegt immer eine stärkere mit einer schwächern Basis und eine stärkere mit einer schwächern Säure, oftmals desselben Radicals, verbunden zu sein.

#### Der Wasserstoff. *Hydrogenium*. H. 6,24.

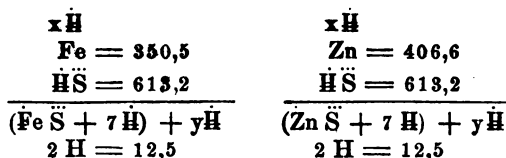
Vorkommen. Er findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, aber chemisch verbunden ist er im Wasser ( $\frac{1}{9}$  vom Gewichte desselben) vorhanden, in den Pflanzen und Thieren und in einigen von organischen Körpern abstammenden Mineralien, wie den Steinkohlen, dem Erdöl, Asphalt, Bernstein &c.

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses permanentes Gas vom specifischen Gewichte = 0,069. Wird vom Wasser in geringerer Menge absorbiert als Sauerstoff. Kann in Berührung mit atmosphärischer Luft durch rothglühende oder mit Flamme brennende Körper, den elektrischen Funken, oder schwach erwärmtes Platin (Platinschwamm) entzündet werden und brennt dann unter Bildung von Wasserdampf mit sehr wenig leuchtender Flamme. Wenn es mit atmosphärischer Luft gemengt war (am besten 2 Rtheile Wasserstoff und 5 Rtheile Luft), brennt es beim Entzünden mit Knall. ab. Zuviel einer eingemengten Luftart kann aber die Entzündung verhindern; es wirkt dann nur noch die Katalyse des Platins ganz allmählig verdichtend und Wasser bildend, wenn Sauerstoffgas eingemengt war. Erstickt brennende Körper, die in dasselbe getaucht werden, und unterhält nicht das Athmen von Menschen oder Thieren, wohl aber, wenn es mit atmosphärischer Luft gemengt ist, ohne einen schädlichen Einfluss zu äussern.

Darstellungen. 1. Man leitet Wasserdampf über Eisen, das man in einer eisernen Röhre vorher zum starken Glühen gebracht hat.



2. Durch Zusammenbringen von Eisen, Zink und verdünnter Schwefelsäure (1 Schwefelsäure mit 3 Wasser).



3. Durch Elektrolyse von Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert worden, wobei zugleich Sauerstoff gewonnen wird.

Nur das auf die letzte Weise dargestellte Gas ist ganz rein; die übrigen Darstellungen liefern wegen der gewöhnlichen Verunreinigung der Materialien unreines Gas. Eisen ist nie rein zu haben; Zink kann man reinigen (s. Zink), Schwefelsäure auch (s. Schwefelsäure), daher pflegt man diese Materialien anzuwenden. Sind sie aber im unreinen Zustande, dann muss man das unreine Gas durch eine Reihe von Röhren leiten, die Bimsstein oder Glasstücke enthalten, welche mit folgenden Substanzen befeuchtet sind: Kali (Schwefelwasserstoff), salpetersaures Silberoxyd (Arsenikwasserstoff), Quecksilberchlorid (Phosphorwasserstoff), reine Schwefelsäure (Kohlenwasserstoff) und Chlorcalcium (Wasserdampf).

Gebrauch. Zum Füllen kleiner Luftballons und der Wasserstofffeuerzeuge; beim Löthen, wobei man Luft zubläst, um die Hitze zu verstärken; zum Heizen und Leuchten, wozu man es durch Ueberleiten von Wasserdampf über stark glühende Kohlen erzeugen und das aus 4 Volumen Wasserstoffgas, 2 Volumen Kohlenoxydgas und 1 Volum kohlen-sauren Gases bestehende Gasgemenge von letzterem durch gelöschten Kalk befreien, es auch, wenn es zum Leuchten dienen soll, mit den Dämpfen eines flüchtigen Oels (Schieferöl, Steinkohlen- oder Braunkohlenöl) vermengen kann; zum Reduciren von Metalloxyden, Chlor- und Schwefelmetallen in der analytischen Chemie; zur Bereitung des Knallgases. Knallgas ist ein Gemenge von 2 Rtheilen Wasserstoffgas und 1 Rtheil Sauerstoffgas, das durch dieselben Umstände entzündet werden kann, wie reiner Wasserstoff, aber mit heftigem Knalle explodirt. Leitet man es aus einer sehr engen Röhre und zündet es vor derselben an: so brennt es mit einer schwach leuchtenden Flamme, giebt aber eine stärkere Hitze, als irgend ein anderer brennender Körper. Wegen der sehr nahe liegenden Gefahr der Rückentzündung des ganzen Knallgasvorraths pflegt man daher bei Anwendung desselben nicht den Wasserstoff mit dem Sauerstoff in einem Gefässe zu mengen, sondern beide Gase in getrennten Gasometern aufzubewahren, aus denen es in dem räumlichen Verhältnisse von etwa 2 : 1 in eine gegabelte Röhre tritt und erst in dieser sich mengt, ehe es entzündet wird. In der Flamme des brennenden Knallgases schmelzen die schwerschmelzbarsten Körper und manche unschmelzbaren (Kalkerde) werden so intensiv glühend, dass sie ein dem Sonnenlichte ähnliches (auch ähnlich wirkendes) Licht verbreiten. Von letzterer Lichterzeugung macht man bisweilen (Mikroskope, Leuchtthürme) Anwendung, indem man die Flamme auf einen sich beständig drehenden Kalkcylinder leitet.

Verbindungen des Wasserstoffs. Der Wasserstoff ist unter den Nichtmetallen das elektropositivste und überhaupt einer der elektropositivsten Stoffe unter allen Grundstoffen. Es ist keine Verbindung bekannt, worin der Wasserstoff den elektronegativen Bestandtheil ausmacht. Daher giebt es denn auch keine Wasserstoffverbindungen, in sofern man die Verbindungen



nach ihrem charakterisirenden Bestandtheil, dem elektronegativen, benennt. Um so energischer ist die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu elektronegativen Stoffen; die wichtigsten seiner Verbindungen sind die mit Sauerstoff, den Salzbildnern (Wasserstoffsäuren), Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff und einigen elektronegativen Metallen.

Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Sauerstoffe. Es giebt 3 Verbindungen derselben, das Wasserstoffoxyd oder Wasser, das Wasserstoffsuperoxyd und die Wasserstoffsäure oder das Ozon.

1. Das Wasserstoffoxyd (Wasser),  $H_2O$ , dessen physikalische Eigenschaften schon in dem Abschnitt der Einleitung „das Wasser“ näher angegeben wurden, ist das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs, wesshalb auch eine über eine Wasserstoffflamme gehaltene grosse Glasglocke allmählig so stark beschlägt, dass das gebildete Wasser endlich in Tropfen in eine untergestellte Schale rieselt. Das Quantitätsverhältniss beider mit einander verbundener Grundstoffe lässt sich ebensowohl auf analytischem, als synthetischem Wege ermitteln. Durch die Elektrolyse erhält man nämlich im Voltameter 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas (wenn es von letzterem gewöhnlich etwas weniger ist, so ist dies auf Rechnung der leichtern Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser zu setzen). Knallluft, die genau aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas gemengt ist, lässt sich unter Verpuffung durch den elektrischen Funken oder Platinschwamm, oder ganz allmählig durch Platinpillen (Platinsalmiak, mit Thon gemengt, zu Kugeln geformt und ausgeglüht), oder durch einen Platindraht, durch den man einen schwachen elektrischen Strom leitet, ohne allen Rest zu Wasser verdichten. Diese sich gegenseitig bestätigenden Resultate der Analyse und Synthese werden unterstützt durch Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers durch Wägung. Geht man nämlich von dem Ergebniss der Analyse und Synthese aus, dass das Wasser sich aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas erzeuge: so findet man vermittelst der bekannten specifischen Gewichte beider Gase die quantitative Zusammensetzung des Wassers folgendermaassen.

$$\begin{array}{r} 2 \times 0,069 = 0,138 \text{ Gewthle. Wasserstoff und} \\ 1 \times 1,105 = 1,105 \quad \text{ - Sauerstoff,} \\ \hline \text{liefern } 1,243 \quad \text{ - Wasser} \end{array}$$

$$1,243 : 0,138 = 100 : 11,1 \text{ und}$$

$$1,243 : 1,105 = 100 : 88,9;$$

folglich besteht das Wasser aus 11,1 Gewichtsprocent Wasserstoff und 88,9 Gewichtsprocent Sauerstoff.

Obige Zahl 1,243 ist aber auch das 3fache specifische Gewicht der Knallluft, also das einfache  $= \frac{1,243}{3} = 0,414$ . Das beobachtete specifische Gewicht des Wasserdampfes ist aber  $= 0,62$ ; mithin der Verdichtungsquotient  $= \frac{0,414}{0,62} = \frac{2}{3}$ ; d. h. aus 3 Volumen Knallluft entstehen 2 Volume Wasserdampf.

Die berechnete quantitative Zusammensetzung des Wassers erhält ihre Bestätigung durch einen Versuch, der von allen anderweitigen Voraussetzungen abstrahirt. Man erhitzt nämlich eine abgewogene Menge Kupferoxyd in einem

Apparate, indem man völlig trockenes Wasserstoffgas darüberleitet. Der Wasserstoff reducirt dabei das Kupferoxyd zu Kupfer und erzeugt Wasser, das man durch abgewogenes Chlorcalcium vollständig aufzufangen hat. Man wägt zuletzt das Kupfer und das wasserhaltige Chlorcalcium. Der Gewichtsverlust des Kupferoxyds ist dann das Gewicht des im erzeugten Wasser enthaltenen Sauerstoffs; der Gewichtsüberschuss des Chlorcalciums das Gewicht des gebildeten Wassers; die Differenz beider aber das Gewicht des Wasserstoffs im Wasser. Die durch diesen Versuch gewonnenen Zahlen geben, in Gewichtsprocenten ausgedrückt, völlig dieselbe procentische Zusammensetzung des Wassers, wie die oben aus den specifischen Gewichten hergeleitete.

Das Wasser geht mit vielen andern Stoffen chemische Verbindungen ein.

Mit Oxyden (Grundstoffen, Superoxyden und organischen Körpern) bildet es Hydrate, d. h. Verbindungen, in denen das Wasser als Basis oder als Säure betrachtet werden kann, je nachdem der damit verbundene Stoff eine Säure oder eine Basis ist. Gewöhnlich enthalten die Hydrate nur 1 MG. Wasser. Meist lässt sich das Hydratwasser erst durch einen bedeutenderen Wärmegrad austreiben, bisweilen aber auch dadurch nicht, sondern nur durch Wahlverwandschaft.

Hydrate, Salze und andere zusammengesetzte Verbindungen vereinigen sich sehr oft mit einer meist grössern Anzahl Mischungsgewichte Wasser und krystallisiren häufig in dieser Verbindung, wesshalb man das in diesen Verbindungen enthaltene Wasser Krystallwasser zu nennen pflegt. Es ist mit geringerer Verwandschaft gebunden, als das Hydratwasser, wesshalb es meist einer niedrigeren Temperatur bedarf, um es auszutreiben; bei einigen Substanzen entfernt es sich schon durch Verdunsten bei der Luftwärme (siehe verwittern, fatisciren).

2. Das Wasserstoffsuperoxyd,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ist eine farblose, syrupartige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,45, eigenthümlichem, unangenehmem Geruche und Geschmacke, mischbar mit Wasser, fängt schon bei  $+15^\circ\text{C}$ . an, sich in Wasser und Sauerstoff unter Aufbrausen zu zersetzen und explodirt, wenn man es plötzlich stärker erhitzt. Zusatz von Wasser oder etwas Salzsäure macht es beständiger. Es wird durch die Berührung mit vielen Körpern zersetzt, wobei sich immer Wasser abscheidet, und der überschüssige Sauerstoff entweder entweicht oder von dem berührten Körper aufgenommen wird. Das Pulver edler Metalle und von Superoxyden erleidet selbst keine Veränderung, sondern bedingt Sauerstoffentwicklung; Silberoxyd zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd und wird dabei selbst zersetzt; unedle Metalle, manche Nichtmetalle und viele andere, auch organische Verbindungen nehmen den entwickelten Sauerstoff auf und oxydiren sich. Deshalb bleicht auch das Wasserstoffsuperoxyd Pflanzenfarben und verwandelt das schwarze Schwefelblei in weisses schwefelsaures Bleioxydul, eine Umänderung, die es zulässt, wenigstens hin und wieder stark gedunkelte Stellen auf Oelbildern (wo das Bleiweiss durch Schwefelwasserstoff Schwefelblei geworden ist) klarer zu machen.

Darstellung. Man trägt in, mit einer Kältemischung umgebene, verdünnte Salzsäure nach und nach Baryumsuperoxydhydrat ein, bis die Säure gesättigt ist, fügt dann starke Salzsäure und wieder Baryumsuperoxyd hinzu u. s. f., bis man eine ziemlich starke wässerige Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd erhalten hat, aus welcher der bei weitem grösste Theil des Chlorbaryums herauskrystallisirt sein wird. Das noch aufgelöste Chlorbaryum fällt

man durch sehr vorsichtig zugesetztes schwefelsaures Silberoxyd, worauf man die wässrige Auflösung über Schwefelsäure unter der Luftpumpe abdunsten lässt.

3. Die Wasserstoffsäure (das Ozon),  $\overset{\text{H}}{\text{H}}$ , ist ein farbloses, starkriechendes Gas, das sehr energische oxydirende Wirkungen hat, Lackmuspapier bleicht, Jod- und Chlorkalium zersetzt, daher durch Bläuen des Jodkaliumkleisters leicht erkannt wird, Ammoniak in salpetersaures Ammoniumoxyd, schwefelsaures Manganoxydul in Mangansuperoxydhydrat verwandelt und überhaupt Grundstoffe, anorganische und organische Verbindungen leicht oxydirt oder durch Oxydation zersetzt, durch Erhitzen aber in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Verbindet sich nicht mit Basen.

Darstellungen. 1. Man giesst Wasser auf den Boden einer geräumigen Flasche, wirft Phosphorstücke so hinein, dass sie theilweise hervorragen, verstopft die Flasche und setzt sie einer Temperatur von etwa  $+ 30^{\circ} \text{C}$ . aus, indem man sie öfter bewegt. Der Luft wird bald Ozon beigemischt sein. Will man die ozonhaltige Luft in einem Strome benutzen: so leitet man feuchte atmosphärische Luft bei obiger Temperatur durch eine mit Phosphorstücken gefüllte Röhre.

2. Durch Hindurchschlagen elektrischer Funken durch feuchtes Sauerstoffgas, wodurch dieses zuerst in  $\text{H}_2\text{O}$  verwandelt wird, letzteres aber sogleich das Wasser zu Ozon oxydirt.

3. Durch Elektrolyse des Wassers, wobei dem Sauerstoff Ozon beigemischt ist, weil auch hier der entstandene  $\text{H}_2\text{O}$  Wasser oxydiren kann.

#### Der Stickstoff. *Nitrogenium*. N. 87,53.

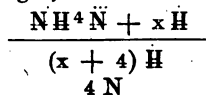
Vorkommen. Im freien Zustande findet er sich in der atmosphärischen Luft (79 Raumprocente), im chemisch gebundenen dagegen im Ammoniak und der Salpetersäure und den diese Stoffe enthaltenden natürlichen Salzen, ausserdem in den Pflanzen und Thieren.

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses permanentes Gas vom specifischen Gewichte = 0,972. 40 Vol. Wasser verschlucken 1 Vol. desselben. Verhindert das Athmen, ohne schädlich, und erlöscht brennende Körper, ohne selbst brennbar zu sein. Gibt direct gar keine chemischen Verbindungen.

Darstellungen. 1. Man verbrennt in einer über Wasser stehenden Glasglocke mit atmosphärischer Luft überschüssigen Phosphor und lässt den Phosphorsäurerauch völlig durch das Sperrwasser aufsaugen.

2. Man leitet trockne atmosphärische Luft langsam durch eine glühende, mit Kupferdrehspänen gefüllte Röhre, wobei Kupferoxyd entsteht.

3. Man erhitzt eine wässrige Auflösung von salpetrigsaurem Ammoniumoxyd (s. Ammoniumverbindungen).



Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff. Es ist hierher das Gemenge beider Stoffe, die atmosphärische Luft, zu rechnen, ferner die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs, die Salpetersäure und die drei niedrigern, aus ihr darstellbaren, die salpetrige Säure, das Stickstoffoxyd und das Stickstoffoxydul, von denen letztere beide indifferent sind.

Die atmosphärische Luft, von deren physikalischen Verhältnissen bereits in einem besondern Abschnitte der Einleitung die Rede war, besteht aus 79 Rthlen Stickstoff- und 21 Rthlen Sauerstoffgas. Die quantitative Bestimmung dieser beiden Gemengtheile lehrt die Eudiometrie. Die zu untersuchende Luft wird in eine getheilte, am obern Ende verschlossene Glasröhre (Eudiometer) über Quecksilber gebracht, durch Einbringen einer um einen Draht gegossenen Kugel von Chlorcalcium getrocknet, durch eine ähnliche Kugel von Kalihydrat von Kohlensäure befreit und nun, nachdem man unter Beachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln (Barometerstand, Temperatur) jedesmal das Volum der abgesperrten Luft, des Wasserdampfs, der Kohlensäure und der reinen Luft gemessen hatte, eine Substanz angewendet, die den Sauerstoffgehalt vollständig fortnimmt. Es eignet sich einmal dazu eine um einen Draht gegossene Phosphorkugel, die man aber 24 Stunden in der Luft lassen muss; dann auch eine concentrirte Lösung von Pyrogallussäure, die man hinzubringt; nachdem man eine ganz concentrirte Kalilösung an den Wänden der Glocke herumgespült hatte. In letzterm Falle erfolgt die Absorption des Sauerstoffs unter Veränderung der Pyrogallussäure sehr rasch. — Am Genausten ist es aber, ein Eudiometer anzuwenden, das mit 2 eingeschmolzenen Platinspitzen oder einem durchgezogenen Platindrahte versehen ist, in diesem die Luft, wie oben, zu behandeln, dann eine überschüssige Menge reinen Wasserstoffs, die auch gemessen wird, zuzubringen, und nun die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoffe entweder durch einen elektrischen Funken oder einen schwachen galvanischen Strom zu vermitteln. Nachher trocknet man durch eine Chlorcalciumkugel und misst zuletzt den übrig gebliebenen Stickstoff.

1. Die Salpetersäure,  $\ddot{\text{N}}$ , bildet farblose, starkglänzende zweigliedrige Säulchen, die bei  $+30^{\circ}\text{C}$ . schmelzen und gegen  $+50^{\circ}\text{C}$ . sieden, indem dabei schon theilweise Zersetzung in salpetersaure salpetrige Säure und Sauerstoff stattfindet. — Sie scheidet sich dampfförmig aus salpetersaurem Silberoxyd ab, wenn man bei einer Temperatur von höchstens  $+50-60^{\circ}\text{C}$ . langsam Chlorgas auf dasselbe wirken lässt (wodurch Chlorsilber gebildet und Sauerstoffgas und Salpetersäure entwickelt werden) und die entweichenden Dämpfe durch eine Kältemischung condensirt.

Die Salpetersäure verbindet sich mit dem Wasser zu zwei Hydraten und mit Basen zu salpetersauren Salzen.

Das erste Salpetersäurehydrat,  $\text{H}\ddot{\text{N}}$  (14,2 pct. Wasser), ist eine farblose, rauchende, schwach riechende, sehr saure Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,52, die bei  $-40^{\circ}\text{C}$ . erstarrt, bei  $+86^{\circ}\text{C}$ . siedet, indem sie dabei sich theilweise in salpetersaure salpetrige Säure, Sauerstoff und Wasser zersetzt, dadurch gelb färbt, fortwährend steigenden Siedepunkt zeigt und endlich das zweite Hydrat hinterlässt. Auch durch das Sonnenlicht erleidet sie schon dieselbe Zersetzung. Sie röthet das Lackmuspapier stark und zieht begierig Wasser aus der Luft an. Wird ihr Dampf durch eine weisssglühende Porzellanröhre geleitet: so zerfällt er in Stickstoff, Sauerstoff und Wasser.

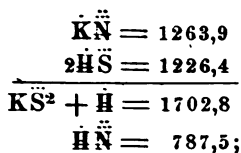
Das zweite Salpetersäurehydrat,  $\text{H}^2\ddot{\text{N}}$  (40 pct. Wasser), ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke, dem specifischen Gewichte 1,42, die leichter erstarrt, als das erste Hydrat, aber den constanten Siedepunkt  $+123^{\circ}\text{C}$ . zeigt. Sie wird weder beim Sieden, noch

durch das Sonnenlicht zersetzt; raucht weder an der Luft, noch zieht sie Wasser an; wenn man sie aber im verdünnten Zustande kocht: so fängt sie über  $+100^{\circ}\text{C.}$  an zu sieden, während ihr Siedepunkt fortwährend steigt, bis er bei  $+123^{\circ}\text{C.}$  constant wird. Sie färbt ebenfalls Lackmuspapier stark roth und zerlegt sich in der Weissglühhitze wie das erste Hydrat.

Die Bildung der Salpetersäure kann nur dann durch eine directe Verbrennung des Stickstoffs stattfinden, wenn ein prädisponirend wirkender Stoff gegenwärtig ist, der sich sogleich mit der entstehenden Salpetersäure vereinigt. Es können dies Wasser oder Basen sein. Daher kann man Salpetersäurehydrat, aber nur in sehr geringer Menge, erzeugen, wenn man entweder durch feuchte Luft (daher bildet es sich auch beim Gewitter) oder durch Luft, die sich in Berührung mit einer Basis befindet, wiederholt elektrische Funken schlagen lässt. Leichter entsteht Salpetersäurehydrat aus einer andern Stickstoffverbindung, namentlich aus Ammoniak; daher liefert nicht nur ammoniakhaltige Luft, auf obige Weise behandelt, weit mehr Salpetersäure, sondern sie giebt auch schon in höherer Luftwärme bei längerer Berührung mit starken Basen salpetersaure Salze. Aus diesem Grunde werden sich zersetzende (Ammoniak entwickelnde) thierische Abfälle, mit starken Basen (Kali) gemengt und längere Zeit der Luft ausgesetzt, zur fabrikmässigen Bereitung salpetersaurer Salze (des Salpeters) benutzt. Noch leichter oxydirt sich das Ammoniak zu Salpetersäure durch solche Körper, die nur locker gebundenen Sauerstoff enthalten, wie Superoxyde (besonders Wasserstoffsäure), Chlorsäure, Chromsäure u. s. w.

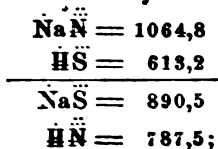
Zur Darstellung der Salpetersäurehydrate bedient man sich indessen im Grossen, wie im Kleinen, stets nur der fabrikmässig gewonnenen oder in der Natur vorkommenden salpetersauren Salze des Kali's (Salpeter, ostindischer Salpeter) oder Natrons (Südsee- oder Chilialpeter).

Um erstes Hydrat zu bereiten, gebraucht man gewöhnlich Kalisalpeter, den man aber, um ihn, der Zersetzbarkeit jenes Hydrats wegen, bei geringerer Hitze behandeln zu können, durch 2 Mischungsgewichte Schwefelsäurehydrat zerlegt.



also gebraucht man:  $1263,9 : 1226,4 = 100 : 97$  pct. Schwefelsäurehydrat,  
und gewinnt:  $1263,9 : 787,5 = 100 : 62,3$  pct. Salpetersäurehydrat.

Die Zersetzung des salpetersauren Natrons erfordert weniger Hitze, weshalb man mit einem MG. Schwefelsäurehydrat ausreicht.



also gebraucht man:  $1064,8 : 613,2 = 100 : 57,6$  pct. Schwefelsäurehydrat,  
und gewinnt:  $1064,8 : 787,5 = 100 : 74$  pct. Salpetersäurehydrat.

Die erhaltene Säure wird um so unreiner, je mehr Chlormetalle in dem angewandten salpetersauren Salz enthalten waren; da man nun den Kalisalpeter

fabrikmässig reinigt, der Natronsalpeter aber nur sehr unrein zu haben ist: so giebt man bei Darstellungen im Kleinen jener den Vorzug. Auch kann man sich auf sehr bequeme Weise das erste Hydrat aus einer wässerigen Salpetersäure des Handels verschaffen, wenn man dieselbe mit einer grossen Menge (etwa der sechsfachen) Schwefelsäurehydrat vermischt und bei einer nicht über  $+ 150^{\circ}$  C. steigenden Temperatur destillirt. Für gewisse Zwecke, wobei die Gegenwart der Schwefelsäure nicht schadet, bedient man sich wohl auch eines Gemisches beider Säuren, in welchem der Salpetersäure das überschüssige Wasser durch das Schwefelsäurehydrat entzogen worden, anstatt des ersten Salpetersäurehydrats.

Weit häufiger als das erste Hydrat wird eine wässrige Säure angewendet und deshalb im Grossen dargestellt. Sie ist gewöhnlich noch wasserhaltiger als das zweite Hydrat, und unter dem Namen Scheidewasser im Handel bekannt. Man bedient sich zu ihrer Darstellung meist des Natronsalpeters, den man durch verdünntere Schwefelsäure in Glasretorten, die in Galeerenöfen geheizt werden, oder durch concentrirtere in gusseisernen Cylindern, die in Oefen liegen und mit einigen mit Wasser gefüllten Verdichtungsflaschen (WOLFF'schen Flaschen) in Verbindung stehen, zersetzt.

In den ersten Portionen des übergehenden Destillats ist Salzsäure (Chlorwasserstoff) enthalten, später entwickeln sich Chlor und salpetrige Säure, bei starkem Steigen der Masse und heftiger Dampfentwicklung wird wohl auch etwas von dem Rückstand mit übergerissen. Um eine reinere Säure zu erhalten, muss man daher das zuerst Uebergehende beseitigen und langsam destilliren.

Die gewonnene Säure ist meist gelblich von salpetriger Säure, riecht um so stärker, je mehr sie deren enthält, und zeigt durch das spezifische Gewicht von 1,38 bis 1,4, dass sie noch wasserhaltiger ist, als das zweite Hydrat. Durch Abdampfen einiger Tropfen davon auf Platinblech giebt sich ein Gehalt an feuerbeständigen Körpern zu erkennen; durch Versetzen der verdünnten Säure mit Chlorbaryum etwa vorhandene Schwefelsäure an einer Trübung; salpetersaures Silberoxyd zeigt durch Trübung oder flockigen weissen Niederschlag einen geringeren oder grösseren Gehalt von Salzsäure und Chlor an; ein Jodgehalt wird in der verdünnten Säure durch Blauwerden von Stärke bemerkt; eine verdünnte Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali ändert durch salpetrige Säure ihre röthlichgelbe Farbe in Grün um. Aus einer unreinen stellt man eine ganz reine Säure dar dadurch, dass man sie so lange mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen sich absetzen lässt, die Säure davon abgiesst, etwas reinen Kali- oder Natronsalpeter zufügt (um die Schwefelsäure zu binden) und dann vorsichtig aus einer Glasretorte in einen gekühlten Glaskolben abdestillirt. Einen Gehalt an salpetriger oder salpetersaurer salpetriger Säure zerstört man durch Aufkochen mit reinem Harnstoff (der sich dabei mit der salpetrigen Säure in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zersetzt). Ob letzteres vollständig geschehen, erfährt man dadurch, dass die Säure Jodkaliumkleister nicht mehr bläut.

Die Salpetersäurehydrate wirken auf viele Nichtmetalle und Metalle oder niedrigere Oxydationsstufen derselben oxydirend ein, indem sie bei niedriger oder höherer Temperatur Sauerstoff abgeben und selbst zu Stickstoffoxyd werden, das in Berührung mit Salpetersäurehydrat, dieses und sich selbst in salpetersaure salpetrige Säure verwandelt. Deshalb ist bei der Einwirkung der Salpetersäurehydrate auf oxydirbare Körper immer die Einwirkung rother Dämpfe

wahrzunehmen. Entweder entstehen bei dieser Einwirkung auflösliche oder unauflösliche Säuren oder, wie bei vielen Metallen, auflösliche salpetersäure Salze. Da es keine in Wasser unauflöslichen salpetersäuren Salze giebt, wohl aber einige, die sich in Salpetersäurehydrat wenig auflösen: so erklärt sich aus diesem Umstande, warum ein stärkeres Salpetersäurehydrat solche Metalle schwieriger angreift, die in Salpetersäure schwerlösliche Salze geben, als schwächere Säure. Bisweilen scheint auch die prädisponirende Verwandtschaft des Wassers in den schwächern Säuren mitzuwirken und die stärkere Wirkung einer solchen Säure auf manche Metalle zu veranlassen. Wasserzersetzende Metalle werden durch mässig starkes Salpetersäurehydrat oxydirt und aufgelöst unter denselben Erscheinungen, wie andere; durch verdünnteres unterbleibt aber die Entwicklung rother Dämpfe, weil durch die gegenseitige Einwirkung von Salpetersäure und Wasserstoff im status nascendi Ammoniak oder Stickstoffoxydul erzeugt wird, von denen ersteres sich mit der Salpetersäure verbindet, letzteres aber als farbloses Gas entweicht.

Die Wirkungen der Salpetersäurehydrate auf organische Körper sind sehr mannigfaltig; theils tritt auch hier Oxydation ein, wobei sich dann die rothen Dämpfe sichtbar machen, theils werden die Elemente der Salpetersäure in die organische Verbindung aufgenommen. Manche Körper färben sich durch Salpetersäurehydrate gelb, wie Haut, Seide, Wolle, Kork, Holz, worauf sich die Anwendung jener Säure in manchen Gewerbszweigen gründet.

Die Salpetersäurehydrate geben mit Basen die salpetersäuren Salze, und zwar nur neutrale, deren Sättigungsverhältniss 1 : 5 ist, und basische. Erstere sind, mit geringen Ausnahmen, in Wasser vollständig löslich, wesshalb man sich auch der Salpetersäurehydrate als Auflösungsmittel häufig bedient. Alle salpetersäuren Salze werden durch Erhitzen zerlegt; die der stärksten Basen entwickeln dabei Sauerstoff und hinterlassen salpetrigsaures Salz, können also sowohl zur Sauerstoffdarstellung dienen, als auch besonders dazu, einen Körper durch den sich entwickelnden Sauerstoff im status nascendi zu oxydiren. Andere salpetersäure Salze, nämlich die schwächerer Basen, verlieren durch Hitze die Salpetersäure als salpetersäure salpetrige Säure und Sauerstoffgas und bleiben als reine Metalloxyde (oder Metalle) zurück.

Stärkeres Salpetersäurehydrat erkennt man daran, dass es hineingebrachtes Kupfer (Drehspäne) mit blauer Farbe auflöst und dabei rothe Dämpfe entwickelt. Ebenso verfährt man bei der Bestimmung salpetersaurer Salze; nur hat man zu diesen zuerst Schwefelsäurehydrat zuzusetzen und sich zu überzeugen, dass dadurch nicht schon rothe Dämpfe entwickelt werden, und dann erst das Kupfer zuzubringen. Handelt es sich aber um die Erkennung sehr geringer Spuren von Salpetersäure im freien oder an Basen gebundenen Zustande, dann setzt man zuerst reines Schwefelsäurehydrat zu, und giesst dann eine starke Auflösung von Eisenvitriol darauf; bräunt oder röthet sich letztere in Berührung mit der Probeflüssigkeit: so ist Salpetersäure vorhanden gewesen.

2. Die salpetrige Säure,  $\ddot{N}$ , ist eine indigblaue Flüssigkeit, die schon unter  $0^{\circ}$  C. rothe Dämpfe entwickelt, indem sie in salpetersäure salpetrige Säure und Stickstoffoxyd zerfällt, wovon erstere als gelbrothe Flüssigkeit zurückbleibt. Sie ist in eiskaltem Wasser mit bläulicher Farbe auflöslich; die Auflösung zersetzt sich aber in etwas höherer Temperatur in Salpetersäurehydrat und sich entwickelndes Stickstoffoxydgas. Daher zeigen sich auch diese

Zersetzungsproducte, wenn man salpetrige Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser in Berührung bringt. Durch zweifach-chromsaures Kali wird sie in ihren Auflösungen grün gefärbt, indem sich dabei salpetersaures Chromoxyd erzeugt. Jodkaliumkleister wird dadurch sogleich gebläut. Mit Harnstoff zersetzt sie sich in Kohlensäure, Wasser und Stickstoffgas. Sie verbindet sich mit Salpetersäure zu salpetersaurer salpetriger Säure, wovon gleich die Rede sein soll; ebenso mit Schwefelsäure zu schwefelsaurer salpetriger Säure, einer weissen krystallisirten Substanz, die mit wenigem Wasser Schwefelsäurehydrat und die Zersetzungsproducte der salpetrigen Säure (salpetersaure salpetrige Säure und Stickstoffoxyd) als rothe Dämpfe liefert, mit mehr Wasser aber eine zuerst grüne, dann blauschwarze und zuletzt farblose Flüssigkeit giebt, die Schwefelsäurehydrat, Salpetersäurehydrat und, so lange sie gefärbt ist, salpetersaure salpetrige Säure und salpetrige Säure enthält und Stickstoffoxydgas entwickelt. Durch Hitze wird die krystallisirte Verbindung nicht geändert, wesshalb sie denn auch bei der Destillation dem Schwefelsäurehydrat, wenn sie darin aufgelöst war, folgt.

Die salpetrige Säure verbindet sich ferner mit Basen zu salpetersauren Salzen, deren Sättigungsverhältniss 1 : 3 und die meist in Wasser und Alkohol leichter löslich sind, als die entsprechenden salpetersauren. Man gewinnt sie entweder durch directe Verbindung oder eher durch Erhitzung salpetersaurer und mittelst der so dargestellten durch doppelte Wahlverwandschaft. Mit Schwefelsäure übergossen entwickeln sie die Zersetzungsproducte der salpetrigen Säure, salpetersaure salpetrige Säure und Stickstoffoxydgas, und sind daher zur Darstellung der salpetrigen Säure nicht anwendbar. Man erhält diese vielmehr, wenn man zu stark abgekühlter salpetersaurer salpetriger Säure nach und nach die Hälfte ihres Gewichtes Wasser setzt, wodurch sich die salpetrige Säure als dunkelblaue Schicht unten abscheidet, während eine grüne Auflösung von salpetersaurer salpetriger und salpetriger Säure in Salpetersäurehydrat oben auf schwimmt.

Die salpetersaure salpetrige Säure,  $\ddot{N}\ddot{N}$  (Untersalpetersäure,  $\ddot{N}$ ) bildet farblose Krystalle, die schon bei  $-9^{\circ}\text{C}$ . zur rothgelben, rothe Dämpfe ausstossenden, bei  $+22^{\circ}\text{C}$ . siedenden Flüssigkeit schmelzen. Durch Abkühlen wird die flüssige Säure immer blässer und zuletzt farblos, wobei sie erst tief unter ihrem Schmelzpunkt erstarrt; durch Erwärmen dagegen färbt sie sich, sowie ihr Dampf, immer dunkler, welcher letztere endlich ganz undurchsichtig rothbraun wird. Der eigenthümlich riechende Dampf der salpetersauren salpetrigen Säure ist durch Hitze minder zersetzbar, als der der Salpetersäurehydrate oder gar der der salpetrigen Säure. Stark abgekühlt und vorsichtig mit wenigem Wasser gemischt, zersetzt sie sich, wie bereits oben bei der salpetrigen Säure angegeben wurde, in blaue salpetrige Säure und ein grünes Gemenge von salpetersaurer salpetriger Säure, salpetriger Säure und Salpetersäurehydrat; wird sie aber nicht abgekühlt: so zerlegt sich die sich abscheidende salpetrige Säure sogleich in salpetersaure salpetrige Säure und Stickstoffoxydgas, welches letztere theilweise unter Aufbrausen entweicht, theilweise, durch noch unzerlegte salpetersaure salpetrige Säure oxydirt, als salpetrige Säure in der Flüssigkeit bleibt und diese grün färbt. Bei weiterem Wasserzusatz zerstört sich allmählig die salpetersaure salpetrige Säure und salpetrige Säure unter Bildung von Salpetersäurehydrat und fortgehendem Stickstoffoxydgas, das die





1 Volum Sauerstoffgas vermengt, und fest, wenn man dieses Gemenge durch eine stark abgekühlte Glasröhre leitet.

Die salpetersaure salpetrige Säure ist ein kräftigeres Oxydationsmittel, wie die Hydrate der Salpetersäure, weil die Salpetersäure weniger durch die Gegenwart der salpetrigen Säure, als durch die des Wassers an der Zersetzung gehemmt wird. Man bedient sich aber der mindern Flüchtigkeit wegen gewöhnlich der rothen rauchenden Salpetersäure.

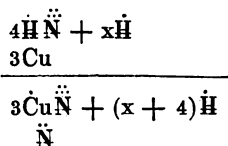
3. Das Stickstoffoxyd,  $\ddot{\text{N}}$ , ist ein farbloses, permanentes Gas vom specifischen Gewicht = 1,04, das Lackmuspapier nicht verändert. Da

$$\begin{array}{r} 1 \text{ Vol. Stickstoffgas} = 0,972 \\ \text{und } 1 \text{ Vol. Sauerstoffgas} = 1,105 \\ \hline 2,077 \end{array}$$

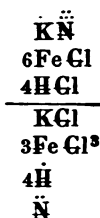
und  $\frac{2,077}{2} = 1,039$  das specifische Gewicht des Stickstoffoxydgases giebt:

so sind in ihm die beiden Bestandtheile ohne Verdichtung verbunden. 1 Volum des Gases löst sich in 20 Volum Wasser. Es tödtet beim Einathmen und erlöscht brennenden Schwefel; stark glühende Kohle und brennender Phosphor brennen aber darin lebhafter fort als an der Luft. Durch Luftberührung oxydirt es sich sogleich zu salpetersaurer salpetriger Säure, indem es sich in rothen, Huften erregenden Dampf verwandelt. Es wird vollständig durch Auflösungen von Eisenoxydulsalzen (schwefelsaurem Eisenoxydul, Eisenchlorür) absorbirt, indem sich dieselben dabei dunkelbraun färben (Reaction auf Salpetersäure und salpetrige Säure); durch Erhitzung wird das Eisenoxydul auf Kosten des als Stickstoffgas sich verflüchtigen Stickstoffoxyds oxydirt. Fällungsmittel schlagen aus diesen Auflösungen Eisenoxydul oder Eisenoxydulsalze nieder, welche Stickstoffoxyd enthalten. Leicht oxydirbare Körper, wie schweflige Säure, Zink u. s. w. entziehen dem Stickstoffoxydgase entweder einen Theil seines Sauerstoffs und verwandeln es in Stickstoffoxydul oder reduciren es auch vollständig. Von Salpetersäurehydrat in verschiedenem Grade der Verdünnung wird das Stickstoffoxyd mit verschiedener Färbung absorbirt; solches vom specifischen Gewicht 1,15 färbt sich dadurch nicht, verdünnte Salpetersäure von 1,25 wird dadurch blau, von 1,35 grün, von 1,45 gelb und erstes Hydrat rothgelb. Es bildet sich hierbei auf Kosten der Salpetersäure nur salpetrige Säure oder diese und salpetersaure salpetrige Säure oder letztere allein in geringerer oder grösserer Menge.

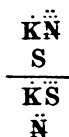
Man stellt Stickstoffoxyd im Kleinen dar durch Uebergiessen von Kupfer mit verdünntem Salpetersäurehydrat unter Abkühlung. Je mehr die Masse sich erhitzt, desto mehr Stickstoffgas ist dem Stickstoffoxyde beigemengt.



Sehr rein erhält man es durch Erhitzen von Salpeter mit Eisenchlorür und Salzsäure.



Unreines, mit Stickstoff gemengtes Stickstoffoxyd wird durch Verbrennen eines Gemenges von Salpeter und Schwefel erhalten, wie es sonst in den Schwefelsäurefabriken gebräuchlich war.

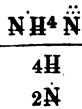


4. Das Stickstoffoxydul,  $\ddot{\text{N}}$ , ist ein farbloses, coërcibles Gas von schwachem Geruche, süßlichem Geschmacke und dem specifischen Gewichte = 1,53. Da

$$\begin{array}{r}
 2 \text{ Vol. Stickstoff} = 2 \times 0,972 = 1,944 \\
 \text{und 1 Vol. Sauerstoff} = \phantom{2 \times 0,972} = \phantom{1,944} 1,105 \\
 \hline
 \phantom{2 \text{ Vol. Stickstoff}} \phantom{und 1 \text{ Vol. Sauerstoff}} = \phantom{2 \times 0,972} \phantom{und 1 \text{ Vol. Sauerstoff}} 3,049
 \end{array}$$

und  $\frac{3,049}{2} = 1,524$  das specifische Gewicht des Stickstoffoxyduls giebt: so ist der Verdichtungsquotient bei der Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff zu Stickstoffoxydul =  $\frac{2}{3}$ . Durch einen Druck von 32 Atmosphären bei  $0^\circ\text{C}$ . wird das Stickstoffoxydulgas flüssig; es siedet bei  $-88^\circ\text{C}$ . und hat alsdann die Spannkraft einer Atmosphäre, bei  $-100^\circ\text{C}$ . erstarrt es zur farblosen, krystallinischen Masse. Wegen der geringen Spannkraft des flüssigen Stickstoffoxyduls kann es durch Verdunsten an der Luftwärme in grösseren Mengen nicht zum Erstarren gebracht werden; es erfolgt dasselbe aber, wenn man es auf einen warmen Körper unter die Luftpumpe bringt. Durch Mischung des flüssigen Stickstoffoxyduls mit Schwefelkohlenstoff oder des festen mit Aether erhält man wärmeleitendere Bäder, in denen man unter der Luftpumpe Körper den niedrigsten Temperaturgraden aussetzen kann.

Das Stickstoffoxydulgas kann ohne Veränderung mit Luft vermengt werden, auch kann man es ohne Nachtheil eine Zeitlang einathmen, wobei es nur einen leicht vorübergehenden Rausch erregt. Ein Raumtheil Wasser verschluckt  $\frac{3}{4}$  Raumtheile Stickstoffoxydulgas. Körper, die auch an der Luft breunen können, brennen im Stickstoffoxydulgas mit demselben Glanze wie im Sauerstoffgase, doch müssen sie dazu im Allgemeinen stärker erhitzt sein. — Stickstoffoxydul entsteht, wenn man entweder durch oxydable Körper dem Stickstoffoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs entzieht, oder wenn man Zink in verdünnter Salpetersäure (von 1,1) auflöst. Sicherer rein aber erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Ammoniumoxyd über einer Spirituslampe.



Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff. Auch diese beiden Stoffe vereinigen sich nicht direct mit einander, sondern nur unter Vermittelung des status nascendi. Von den vier Verbindungen: Ammonium,  $\text{NH}^4$ , Ammoniak,  $\text{NH}^3$ , Amid,  $\text{NH}^2$  und Imid,  $\text{NH}$ , kann nur das Ammoniak im freien Zustande existiren; die übrigen erzeugen sich sämmtlich aus ihm. Wegen der Aehnlichkeit, die Ammonium und Ammoniak in ihrem chemischen Verhalten mit den Leichtmetallen zeigen, wird dort von ihnen gehandelt werden.

## 2. Die festen Nichtmetalle.

Der Kohlenstoff. *Carbonicum*. C. 75,12.

Vorkommen. Im freien Zustande findet er sich im Mineralreiche als Diamant und Graphit, chemisch verbunden in dem Anthracit, den Stein- und Braunkohlen und einigen andern aus organischen Körpern abstammenden Mineralien, z. B. im Asphalt und Bernstein, ferner in der Kohlensäure und den natürlichen kohlen-säuren Salzen, ausserdem in allen Pflanzen und Thieren.

Eigenschaften. Der natürlich vorkommende Kohlenstoff stellt zwei verschiedene Allotropieen dar:

1. Den **Diamant**, gleichgliedrig, zumal im Achteflächner, Zwölfflächner und Halbachtflächner krystallisirend, spaltbar parallel den Flächen des erstern, durchsichtig und mannigfach gefärbt, lebhaft glänzend, der härteste aller Körper, vom spec. Gew. = 3,5. Er leitet die Wärme schlecht und ist ein Nichtleiter der Elektrizität. Durch die Hitze einer sehr starken galvanischen Batterie bläht er sich auf und verwandelt sich in eine schwarzgraue metallglänzende kokeähnliche Masse. Durch Einschalten von Kohle in den nachher wenig geöffneten Schliessungsbogen eines starken galvanischen Apparats hat man bei Monate langer Dauer des Stroms beobachtet, dass die von der Kohle sich losreissenden Partikeln an der gegenüberliegenden Seite als mikroskopische farblose oder weisse, meist aber schwarze Achteflächner sich angesetzt hatten, die sich so hart wie Diamant zeigten, auch ohne Rückstand verbrannten. — Der Diamant wird vorzüglich in Ostindien und Brasilien gefunden. Er dient in Krystallen zum Glasschneiden und Radiren, geschliffen als Schmuckstein und zerstoßen (Diamantboord) zum Schleifen des Diamants und anderer harter Edelsteine, auch zum Schneiden (von Wappen und Schrift) in härtere Steine (Karneol, Jaspis). Zur Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs hat man ein grösseres Quantum reiner Diamanten verbrannt.

2. Den **Graphit**, in sechsgliedrigen niedrigen Säulen (Tafeln) krystallisirend, spaltbar parallel der Endfläche, undurchsichtig und eisenschwarz, metallglänzend, färbt auf Papier gerieben ab; sein spezifisches Gewicht ist im Mittel 2. Er leitet die Wärme besser als der Diamant, die Elektrizität aber gut. — Findet sich bei Passau, in England u. s. w. — Beim langsamen Erstarren von kohlenstoffreichem Gusseisen scheidet sich bisweilen ein Theil des Kohlenstoffs als krystallinisch-blättriger Graphit aus. — Der natürliche

Graphit wird zu Bleistiften gebraucht. Entweder braucht man dazu Stücke derben, sehr feinkörnigen Graphits, die in Streifen gesägt werden, oder verfertigt, weil solche Stücke selten sind, compacte Massen aus zerriebenem Graphit entweder durch Vermengung mit einem klebenden Stoffe (Traganthlösung) und Pressen, oder nur durch starkes Zusammenpressen des luftleer gepumpten Pulvers in stählernen Formen. Der Graphit dient gepulvert auch als Schmiere, als Farbe auf Eisen (Oefen), als Mittel, das Ankleben gewisser Körper zu verhindern (Gummiwaaren), als elektricitätsleitender Ueberzug für galvanoplastische Modelle, und mit Thon vermengt zur Verfertigung von Schmelztiegeln (Passauer Tiegel).

Künstlich dargestellter Kohlenstoff (Kohle) ist von sehr verschiedenem Ansehen. Er ist entweder schwarzgrau (eisenschwarz), metallisch glänzend und schwammartig löcherig (Koke von Steinkohlen), oder von letzterer Beschaffenheit, aber tiefschwarz und fettglänzend (Zucker- und Hornkohle), oder tiefschwarz, schimmernd oder matt und von sehr feinporiger Structur (Holz- und Knochenkohle), oder endlich tiefschwarz, ganz matt und staubiglocker (Russ). Er ist stets undurchsichtig und vom spec. Gew. 1,4 bis 2. Fast nie ist er rein.

Der Kohlenstoff ist stets fest, in gewöhnlichem Schmelzfeuer vollständig unschmelzbar und feuerbeständig, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, verbrennt bis zum Glühen erhitzt; im Sauerstoffgase oder in der atmosphärischen Luft zu Kohlensäure ohne Flamme und ohne allen Rückstand (unreiner brennt entweder mit Flamme oder hinterlässt wenigstens aus feuerbeständigen Körpern bestehende Asche). Je dichter der künstlich bereitete Kohlenstoff ist, desto besser leitet er die Wärme und Elektricität, und um so schwieriger ist er zu entzünden. Im porösen Zustande oder fein zertheilt wird der künstlich dargestellte Kohlenstoff von rother rauchender oder erhitzter Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat zu kohlensaurem Gase oxydirt.

Darstellung der Kohle. Alle Pflanzen- und Thierkörper, die man in einem der atmosphärischen Luft ganz oder nur wenig zugänglichen Raume der Glühhitze aussetzt, liefern kohlenstoffhaltige, zum Theil brennbare Gase und Dämpfe und hinterlassen einen andern Antheil ihres Kohlenstoffgehalts als Kohle, vermengt mit allen feuerbeständigen Substanzen, die in dem organischen Körper enthalten waren. Die Beschaffenheit der gewonnenen Kohle ist von der Natur des organischen Körpers, von dem angewandten Hitzgrade und von dem Umstande abhängig, ob die Verkohlung unter gänzlichem Abschluss (trockene Destillation) oder unter beschränktem Zutritt der Luft (Meiler-, Ofenverkohlung) vorgenommen wurde.

Schmelzbare oder wenigstens in der Hitze erweichende organische Körper liefern eine graue oder schwarze, glänzende und groblöcherige Kohle; unschmelzbare dagegen eine schwarze, schimmernd oder matt aussehende, äusserst feinporige von der Gestalt und Structur des organischen Körpers.

Je niedriger der bei der Verkohlung angewandte Hitzgrad war, desto lockerer, leichter und leichtentzündlicher fällt die Kohle aus, desto mehr enthält sie aber auch noch von den übrigen flüchtigen Bestandtheilen organischer Körper (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff). Das Gegentheil findet bei Anwendung sehr hoher Hitzgrade statt, aber auch dann ist ein ganz geringer Gehalt jener flüchtigen Stoffe noch nicht gänzlich beseitigt.

Die durch trockene Destillation gewonnene Kohle (destillirte Kohle) unterscheidet sich von der durch Meiler- oder Ofenverkohlung erhaltene durch

grössere Lockerheit, die daher rührt, dass im erstern Falle der aus den organischen Körpern entweichende Wasserstoff sich mit Kohlenstoff verbindet und diesen aus allen Theilen des verkohlenden Körpers fortnimmt, während im letztern Falle der von aussen eindringende Sauerstoff der Luft den Wasserstoff schon in dem verkohlenden organischen Körper verbrennt und daher nöthigt, den Kohlenstoff zurückzulassen. Dagegen verbrennt die eindringende Luft an der Aussenfläche der Kohle einen Theil des Kohlenstoffs, so dass die durch beide Verkohlungsarten gewonnene Ausbeute sich hinsichtlich der Gewichtsmenge etwa gleich bleibt und nur durch die verschiedene Dichtigkeit der Kohle oder das Volum derselben unterscheidet; bei Holz nämlich gewinnt man durch das erste Verfahren etwa 82, durch das letzte 63 Kohle von 100 Volum des dem Verkohlen unterworfenen Holzes. Zur Erzeugung einer staubartig lockern Kohle (Russ) bedient man sich stets nur der letztern Verkohlungs-methode; aber der verkohlende Körper ist dabei ein flüchtiger, Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltender, dem alsdann durch den eindringenden Sauerstoff der Wasserstoff entzogen wird, während der sich ausscheidende Kohlenstoff als schwarzer Rauch dem Luftstrome folgend, beim Zusammenballen sich daraus absetzt. — Ebenso wirkt langsam oder schnell gesteigerte Hitze verschieden. In jenem Falle nämlich verdampft das im organischen Körper vorhandene Wasser vollständig, ehe die Verkohlung beginnt; in diesem findet Wasserverdampfung an einer und Verkohlung an einer andern Stelle des Gefässes zu gleicher Zeit statt; kommt nun der Wasserdampf mit glühender Kohle in Berührung: so zersetzt er sich, giebt Kohlenoxydgas, kohlen-saures und Wasserstoffgas und schmälert also dadurch nicht nur die Kohlenausbeute, sondern bewirkt auch das Lockerwerden der Kohle.

Die trockene Destillation aus eisernen oder thönernen Cylindern (Retorten) wendet man bei Stein- und Braunkohlen nur zur Gewinnung von brennbarem Gase und flüchtigen Flüssigkeiten (Theer, Camphin, Paraffin) an, bei Holz zur Darstellung einer sehr lockern Kohle (Schiesspulverkohle, Kohle zum Spiritus-reinigen) oder zur Gewinnung flüchtiger Substanzen (Holzessig), bei Knochen zur Bereitung der lockern Knochenkohle, bei andern thierischen Abfällen zur Gewinnung flüchtiger Körper (Ammoniak) und einer stickstoffhaltigen, zur Blutlaugensalzfabrikation geeigneten Kohle (Horn-, Blutkohle).

Die Meiler- und Ofenverkohlung ist dagegen die zur Herstellung der als Brennmaterial dienenden Kohle übliche Verkohlungs-methode, das Verkohlungs-material Holz, Steinkohlen und Torf. Holz verkohlt man gewöhnlich in Meilern und nur da in Oefen, wo man zugleich einen Theil der flüchtigen Producte aufzufangen beabsichtigt. Steinkohlen können, wenn sie backend, d. h. in der Hitze erweichend, sind, nur in Oefen verkohlt werden; sogenannte Sandkohlen, d. h. nicht erweichende Steinkohlen, verkohlt man auch in Meilern. Torf ist wegen des starken Schwindens beim Verkohlen und wegen der sehr mürben Beschaffenheit seiner Kohle überhaupt nicht sonderlich zur Kohlegewinnung geeignet; indessen wird er doch hin und wieder in Oefen verkohlt. Besser qualificirt er sich dazu, wenn er durch starkes Pressen verdichtet worden ist (Presstorf).

Die feinporigen, matten Kohlen (Holzkohle, Knochenkohle) zeichnen sich vor den groblöcherigen, glänzenden dadurch aus, dass sie Luftarten verdichten und gewisse aufgelöste Körper aus Flüssigkeiten wegnehmen.

Die Absorption von Luftarten ist nicht der feinporigen Kohle allein eigenthümlich; es ist eine rein physikalische Wirkung, die alle porösen und gepulverten Körper (hyroskopische Substanzen), wenn auch nicht in dem auffallenden Grade, wie jene Kohle, besitzen, bei der sie durch Pulverisiren ebenfalls beschleunigt wird. Permanente Gase werden viel weniger als coërcibele, diese wiederum weniger als Dämpfe verschluckt; aus der Stärke der Absorption darf man schliessen, dass die Kohle manche dieser luftartigen Körper in ihren Poren zur Flüssigkeit verdichtet. Es findet dabei Temperaturerhöhung statt, die um so bedeutender, je stärker die Absorption ist und je rascher sie erfolgt. Daher ereignet es sich bisweilen, dass Pulver solcher Holzkohle, die bei niedriger Glühhitze dargestellt wurde und desshalb noch wasserstoffreich ist, sich an der Luft von selbst entzündet. Durch Ausglühen werden die aufgenommenen Luftarten ausgetrieben und die absorbirende Kraft der Kohle vollständig wieder hergestellt.

Auch die Verbindung, welche feinporige Kohle mit gewissen organischen (Farbstoffen, Extractivstoffen, flüchtigen Oelen) und unorganischen Substanzen (Erden, basischen Metallsalzen unter Abscheidung freier Säure) eingeht, wenn dieselben in bestimmten Flüssigkeiten aufgelöst sind, ist nur ein durch ihre Porosität bedingtes, auch an andern ähnlich beschaffenen Körpern wahrnehmbares, physikalisches Verhältniss. Denn die Pflanzenfaser, die Horn- und Seidensubstanz (Wolle und Seide) zeigen ein ähnliches Verhalten, was bei den Operationen der Färberei benutzt wird, und auch feinertheilte anorganische Stoffe, wie Thonerde- und Eisenoxydhydrat und auf nassem Wege erzeugtes Schwefelblei wirken in derselben Weise. Hauptsächlichlich gebraucht man Holz- und Knochenkohle zum Reinigen und Entfärben gewisser Flüssigkeiten (Spiritus, Rübensaft). Alles, was die Porosität der Kohle vermehrt, begünstigt ihre entfärbende oder reinigende Kraft. Daher wirkt Knochenkohle, aus der man mittelst Salzsäure die Knochenerde, die den Hauptgemengtheil jener ausmacht, ausgezogen hat, besser als rohe Knochenkohle; noch besser aber wirken schmelzbare organische Körper, z. B. Blut, wenn man sie mit einer auflöselichen, feuerbeständigen Substanz (z. B. kohlenurem Kali) mengt, dann glüht und nun mit Wasser den auflöselichen Körper auszieht. Durch diese Behandlung wird nämlich die Schmelzung des organischen Körpers gehindert und dadurch das Hinterbleiben einer äusserst feinporigen Kohle herbeigeführt. — Beim Entfärben und Reinigen vermengt man entweder die grob- oder feingepulverte Kohle mit der unreinen Flüssigkeit, oder, was ökonomischer ist, filtrirt letztere durch eine schmale und hohe Schicht gröblich zerkleinerter Kohle, indem man durch nachgegossenes Wasser wieder die letzte Portion der Flüssigkeit aus der Kohle verdrängt. — Durch dieselbe Flüssigkeit, aus der die Kohle einen aufgelösten Körper fortnahm, kann man die gebrauchte Kohle nicht wieder reinigen; oftmals aber lässt sich durch Anwendung eines andern Auflösungsmittels der von der Kohle festgehaltene Stoff wieder ausziehen. Die Wiederherstellung zum Reinigen oder Entfärben gebrauchter Kohle (die sogenannte Wiederbelebung) richtet sich ganz nach der Natur der fortzuschaffenden Substanz. Ist dieselbe flüchtig: so entfernt man sie vollständig durch Ausglühen der Kohle (Holzkohle, die zum Entfuseln des Spiritus gedient hatte). Dies geht aber nicht an, wenn der von der Kohle aufgenommene Stoff sich entweder durch die Hitze gar nicht ändert (Kalk), oder schmilzt und selbst Verkohlungen erleidet (Farbstoffe), in welchem Falle die entstandene glänzende Kohle die Poren der ent-

färbenden verstopfen würde. Man wendet dann entweder ein Auflösungsmittel (wie verdünnte Salzsäure für Kalk) an, oder lässt den verschluckten Körper, wenn er ein organischer war, im feuchten und im warmen Zustande faulen, worauf die Fäulnisproducte mit Wasser ausgewaschen und die Kohle ausgeglüht wird (Zuckerkohle).

Gebrauch. Ausser den schon angeführten Anwendungen des Diamants und Graphits wird künstlich bereiteter Kohlenstoff (Kohle) auf die mannigfachste Weise benutzt. Holzkohle, Koke von Steinkohlen, Braunkohlen und Torf gebraucht man als Brennmaterial; lockere Holzkohle zur Schiesspulverfabrikation und zum Entfuseln des Spiritus; Knochenkohle zum Entfärben des Rübensaftes und Rohzuckers, und mancherlei anderer chemischer Präparate, auch im feingemahlten Zustande (Beinschwarz) als Farbstoff (Stiefelwichse); Thierkohle (von Horn, Blut, Fleisch, Sehnen, Leder, Wolle u. dgl.) zur Blutlaugensalzfabrikation; Russ als Farbstoff zum Wasser- und Oelfarbenanstrich, Druckerfirniss, Tusche u. s. w. Wegen der grossen Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoffe in der Glühhitze spielt die Kohle bei allen hüttenmännischen Operationen nicht nur, sondern auch bei chemischen Arbeiten im Kleinen eine wichtige Rolle als reducirender Körper und dient daher zur Darstellung der Metalle aus ihren Oxyden, der Schwefelmetalle aus den entsprechenden schwefelsauren Salzen u. s. w.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoffe. Es giebt mehrere Verbindungen dieser beiden Stoffe, von denen indess nur eine saure, die Kohlensäure, und eine indifferente, das Kohlenoxyd, zu den anorganischen Verbindungen gehören; die übrigen, sämmtlich Säuren und darunter als wichtigste die Oxalsäure, werden ihres abweichenden Charakters wegen zu den organischen Verbindungen gezählt.

1. Die Kohlensäure, C, ist ein farbloses, schwach säuerlich riechendes und schmeckendes, coërcibeles Gas, vom specifischen Gewichte = 1,52. Bei 0° C. und unter einem Drucke von 38 Atmosphären wird sie zur dünnen, farblosen Flüssigkeit, die durch schnelle Verdunstung in Gestalt einer schneeartigen Masse fest wird. Die feste Kohlensäure schmilzt bei — 57° C., hat aber bei ihrem Schmelzpunkte noch eine Spannkraft von 5 Atmosphären, bei — 100° C. wird ihre Spannkraft gleich der einer Atmosphäre; es zeigt sich also bei ihr die Anomalie, dass der Siedepunkt tiefer liegt, als der Schmelzpunkt. Wegen dieser grossen Spannkraft wird feste Kohlensäure, mit Aether zum Brei angemengt, als Kältebad unter der Luftpumpe benutzt. — Das kohlen saure Gas wirkt erstickend beim Einathmen (schon einige wenige Procente in der Luft erregen Beängstigung), ist selbst nicht brennbar und verlöscht brennende Körper. Es röthet schwach das feuchte Lackmuspapier und schlägt aus Baryt- und Kalkwasser weisse kohlen saure Salze nieder. Ein Volum Wasser verschluckt bei gewöhnlicher Luftwärme und unter dem gewöhnlichen Luftdrucke ein gleiches Volum kohlen sauren Gases, aber um so mehr, je stärker der Druck wird (Sauerwasser), bei plötzlich nachlassendem Drucke entweicht der Ueberschuss des Gases unter Aufbrausen, und der Rest durch Berührung mit rauhen Körpern oder durch Erwärmung.

Die Kohlensäure giebt mit den Basen, zumal den starken, neutrale, saure und basische Salze; das Sättigungsverhältniss in erstern ist 1 : 2. Da sie aus ihren Salzen von fast allen Säuren unter Aufbrausen ausgetrieben wird: so benutzt man dieses Verhalten als Reaction auf dieselbe in ihren Verbindungen.



Dagegen wendet man bei quantitativer Bestimmung derselben, wie bei Gasanalysen oder bei der organischen Elementaranalyse, um sie aus dem verschwundenen Volum oder aus der Gewichtszunahme zu finden, trocknes oder aufgelöstes Kalihydrat an.

Die Kohlensäure quillt an manchen Stellen in grossen Mengen als Gas aus der Erde, findet sich daher wegen ihres hohen specifischen Gewichts besonders in tiefen und vor Luftbewegung geschützten Räumlichkeiten wie in der Hundsgrotte bei Neapel, der Dunsthöhle bei Pymont, in vielen Kellern, Brunnen und Bergwerken (stickende Wetter), und schneidet, wenn sie fortwährend nachquillt, an der atmosphärischen Luft in einer horizontalen Ebene ab, so dass aufrechtgehende Menschen oft jene Oertlichkeiten betreten können, ohne im Athmen behindert zu sein, während Thiere, z. B. Hunde, die in die Kohlensäureschicht gerathen, auf der Stelle erstickt umfallen. Durch einen brennenden Körper oder durch Seifenblasen, die auf der Kohlensäure schwimmen, kann man die Oberfläche der Kohlensäureschicht nachweisen. Wenn das Nachquellen der Kohlensäure nicht zu schnell erfolgt: so kann aus solchen Räumen, in denen sie sich gesammelt hat und die von Menschen besucht werden sollen, die vorhandene Kohlensäure durch ausgespritzte dünne Kalkmilch augenblicklich entfernt werden.

Die Kohlensäure entsteht auf die mannigfachste Weise. Sie bildet sich durch das Verbrennen des Kohlenstoffs und kohlenstoffhaltiger brennbarer Körper im Sauerstoffe oder an der Luft, wobei das Volum dieser beiden Gase unverändert bleibt. Dieser Umstand macht es möglich, auf folgende indirecte Weise das specifische Gewicht des in den luftartigen Verbindungen vorhandenen luftartigen Kohlenstoffs (Kohlenstoffdampf) zu berechnen.

$$\begin{aligned} 1 \text{ Vol. Kohlensäure} &= 1,520 \text{ enthält} \\ 1 \text{ Vol. Sauerstoffgas} &= 1,105 \text{ und} \\ \text{Kohlenstoff} &= 0,415. \end{aligned}$$

Nun besteht aber die Kohlensäure, wie aus ihrem Sättigungsverhältniss hervorgeht, aus 1 Mischungsgewicht Kohlenstoff und 2 Mischungsgewichten Sauerstoff; angenommen, dass die specifischen Gewichte gasförmiger Grundstoffe den Mischungsgewichten proportional sind und dass folglich die Mischungsgewichte gleiches Volum haben, wird daher 1 Volum Kohlensäure aus 1 Volum Sauerstoffgas und  $\frac{1}{2}$  Volum Kohlenstoffdampf bestehen und das specifische Gewicht des letztern  $= 2 \times 0,415 = 0,83$  sein.

Ausserdem bildet sich die Kohlensäure durch den Athmungsprocess der Menschen (ein Erwachsener athmet täglich etwa 20 Cubikfuss Kohlensäure aus) und Thiere, durch die Verwesung organischer Körper und die Gährung, und muss daher stets in der Atmosphäre vorhanden sein (siehe „atmosphärische Luft“ in der Einleitung).

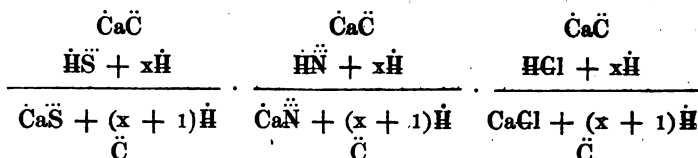
Um die Menge der in der atmosphärischen Luft enthaltenen Kohlensäure zu bestimmen, wendet man das bei der quantitativen Bestimmung des Wasserdampfs in der Luft benutzte Verfahren (siehe „Wasser“ in der Einleitung) an. Die Wasserflasche wird, zu gleichem Zweck, wie dort, zuerst mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, dieses mit einem Rohr mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäurehydrat befeuchtet sind, daran befestigt man ein drittes, ebenfalls mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr, aber befeuchtet mit starker Kalilösung, und schliesst das Ganze wiederum mit einem Rohre mit Bimsstein und Schwefel-

sturehydrat. Das letztere dient zum Trocknen der Luft, kann also, vor und nach dem Versuche gewogen, zugleich die Wassermenge der Luft angeben; die beiden mittlern Röhre werden vor und nachher zusammen gewogen, weil das Kalrohr die Kohlensäure und das Schwefelsäurerohr das aus dem Kalrohr während des Versuchs abgedunstete Wasser enthält.

Dass auch Kohlensäure im Brunnen- und Quellwasser, besonders aber in den Sauerlingen vorkommt und Ursache des erfrischenden oder pikanten Geschmacks jenes Wassers, ist bereits beim Wasser (in der Einleitung) angeführt worden.

Endlich ist die Kohlensäure in sehr vielen natürlichen kohlensauren Salzen vorhanden, worunter die sehr verschiedenen Varietäten des Kalksteins, wie Marmor, Kreide u. s. w. die verbreitetsten sind.

Die Darstellung der Kohlensäure geschieht durch Uebergiessen von Kreide oder besser Marmor mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure.



Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure muss man öfter umrühren oder schütteln, weil der schwerlösliche Gyps sich auf den Marmor u. s. w. setzt und dessen weitere Zerlegung hindert.

Das Gas muss, um es von mitgerissenen Säuretheilen zu befreien, entweder durch Wasser oder besser durch eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron geleitet werden, bei Anwendung von unreiner Salpetersäure hat man es ausserdem noch durch Eisenvitriollösung zu waschen.

Ein für gewisse technische Zwecke taugliches, wiewohl mit Stickstoff, Kohlenoxyd, schwefliger Säure u. s. w. verunreinigtes kohlensaures Gas bereitet man durch Einblasen von Luft mittelst eines Gebläses (Blasebalg, Centrifugalventilators) in einen eisernen, mit Holzkohlen oder Koke gefüllten Ofen und Durchleiten durch Wasser, um es von der mitgerissenen Asche zu befreien.

Mitunter gebraucht man auch das durch die Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten entwickelte kohlensaure Gas, indem man denselben Körper aussetzt, die es verschlucken sollen.

Gebrauch. Die Pflanzen beziehen aus dem kohlensauren Gase der atmosphärischen Luft und des Erdbodens ihren Kohlenstoffgehalt, indem sie dabei den Sauerstoff abscheiden und ihn der Luft liefern, sie also im Gleichgewichtszustande der Mischung erhalten. — Man benutzt die Kohlensäure zur fabrikmässigen Darstellung gewisser kohlensaurer Salze, z. B. des Bleiweisses und doppelt-kohlensauren Natrons, und hat zu diesem Zweck auch schon von der aus der Erde quellenden Kohlensäure Gebrauch gemacht, die man in eingegrabenen Röhren auffängt und durch Saug- und Druckpumpen fördert und weiter schafft (Burgbrohl). — Eine der wichtigsten Anwendungen ist die zur Darstellung künstlicher Sauerwasser. Es giebt dazu verschiedene Vorrichtungen. Alle kommen darin überein, dass das aus Marmor und verdünnter

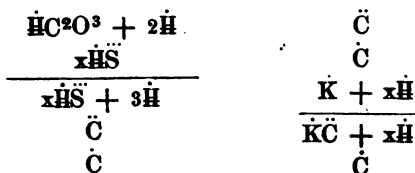
Schwefelsäure entwickelte Gas, durch Wasser gewaschen, in einem Gasbehälter über Wasser sich sammelt, von wo aus es mittelst einer Druckpumpe in ein Gefäss gebracht wird, welches die mit Kohlensäure zu imprägnirende Flüssigkeit enthält und so eingerichtet ist, dass sich sein Inhalt mit dem kohlensauren Gase durchrühren oder durch Ab- und Aufwippen umschütteln lässt. Durch ein Manometer ist man im Stande, von aussen den Gasdruck beobachten zu können. Die zu füllenden Flaschen werden unter dem mit Kautschuk belegten Abzapfhahn fest untergepresst, beim Oeffnen des Hahns fliesst durch die untere Durchbohrung desselben das kohlensaure Wasser ein, während der Luftinhalt der Flasche durch eine zweite obere Durchbohrung des Hahns in den Gasraum des Gefässes geführt wird. Ein weicher Kork schliesst indessen luftdicht die gerade über der Oeffnung der Flasche befindliche Röhre und wird mittelst eines Hebels nach dem Schliessen des Hahnes in den Flaschenhals herabgedrückt. Sind die Flaschen zuvor nicht mit kohlensaurem Gase gefüllt worden: so begegnet das kohlensaure Wasser der entweichenden Luft, von der alsdann immer etwas in dem Wasser aufgelöst bleibt und beim nachherigen Oeffnen der Flasche das kohlensaure Gas um so schneller fortreisst.

2. Das Kohlenoxyd,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ , ist ein farb-, geruch- und geschmackloses permanentes Gas vom specifischen Gewicht = 0,97, das von Wasser nur wenig, sehr stark aber von einer Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure verschluckt wird. Auch wird es von erhitztem Kalium vollständig absorbirt. Lackmuspapier wird dadurch nicht verändert, auch verbindet es sich weder mit Basen, noch mit Säuren. Mit Luft vermengt eingeathmet erregt es, selbst in geringer Menge, Schwindel und Kopfschmerz, in grösserer Bewusstlosigkeit und den Tod. Es ist meistens die Ursache der Erstickungen durch sogenannten Kohlendampf. Es unterhält nicht das Verbrennen, aber lässt sich in Berührung mit Luft entzünden, brennt mit blauer Flamme und verwandelt sich in Kohlensäure. Dasselbe geschieht mit Verpuffung, wenn man 1 Volum Kohlenoxydgas mit  $\frac{1}{2}$  Volum Sauerstoffgas vermengt und einen elektrischen Funken durchschlagen lässt, wobei 1 Volum Kohlensäure übrig bleibt. Sein Volum bleibt also bei der Verbrennung ungeändert.

$$\begin{array}{r} 1 \text{ Volum Kohlenstoffdampf} = 0,830 \\ 1 \text{ Volum Sauerstoffgas} = 1,105 \\ \hline 1,935 \end{array}$$

$\frac{1,935}{2} = 0,968$ ; also hat bei seiner Bildung keine Verdichtung stattgefunden.

Die Darstellung des Kohlenoxydgases geschieht am Besten durch Erhitzen von krystallisirtem Oxalsäurehydrat mit überschüssigem Schwefelsäurehydrat und Durchleiten des entwickelten, aus Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehenden Gasgemenges durch Kalilösung.



Ausserdem bildet sich Kohlenoxyd, wenn Kohle in kohlen-saurem Gase geglüht wird, was schon in einem mit glühenden Kohlen gefüllten Stubenofen mit verschlossener Klappe der Fall sein kann; in einem weit grössern Maassstabe aber bei den Eisenhohenöfen eintritt, wesshalb man die Gichtgase abzu-leiten und noch als Brennmaterial zu nutzen pflegt. Bei dieser Reduction der Kohlensäure giebt 1 Volum kohlen-saures Gas 2 Volume Kohlenoxyd-gas.

$$\begin{array}{r} \text{Denn 1 Volum Kohlensäure} = 1,520 \\ \frac{1}{2} \text{ Volum Kohlenstoffdampf} = 0,415 \\ \hline 1,935 \end{array}$$

$$1,935 = 2 \times 0,968 = 2 \text{ Volume Kohlenoxyd-gas.}$$

Es bildet sich ferner beim Glühen von kohlen-saurer Kalkerde mit Kohle (Kalkbrennen), von Metalloxyden und manchen schwefelsauren Salzen mit Kohle und erzeugt sich daher bei den mit Kohle vorgenommenen Reductionen. Wasserdämpfe, über glühende Kohlen geleitet, zerlegen sich in 4 Volume Wasserstoffgas, 2 Volume Kohlenoxyd-gas und 1 Volum kohlen-saures Gas, wesshalb man auch durch Einspritzen von Wasserdampf in Feuerungen eine grössere Menge brennbares Gas zu erzeugen gesucht hat.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff. Beide Grundstoffe vereinigen sich nicht direct, kommen aber in der Mehrzahl der organischen Körper noch mit Sauerstoff und andern Grundstoffen verbunden vor, so dass man diese als Oxyde von Radicalen betrachtet, die aus Kohlen- und Wasserstoff bestehen. Die wenigsten dieser Radicale lassen sich isolirt darstellen, wohl aber finden sich unter den flüchtigen Qelen der Pflanzen eine Reihe flüssiger Kohlenwasserstoffe und ebenso erzeugt die trockene Destillation organischer Körper ohne oder mit Zusatz einer andern Substanz eine grosse Anzahl flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe und darunter die hier zu betrach-tenden beiden Gase, die ausserdem auch bei der Fäulnis unter Luftabschluss gebildet werden. Die übrigen Kohlenwasserstoffe pflegt man in der organi-schen Chemie zu betrachten.

1. Leichter Kohlenwasserstoff (Grubengas, Sumpfluft),  $^2\text{HC}$ , ist ein farb-, geruch- und geschmackloses permanentes Gas vom specifischen Gewichte = 0,55.

$$\begin{array}{r} 4 \text{ Volume Wasserstoffgas} = 4 \times 0,07 = 0,28 \\ 1 \text{ Volum Kohlenstoffdampf} = 0,83 \\ \hline 1,11 \end{array}$$

1,11 = 2  $\times$  0,55 = 2 Volume Grubengas, also hat bei seiner Bildung eine Verdichtung auf  $\frac{2}{5}$  stattgefunden. Es wird vom Wasser nur wenig absorbirt. Es unterhält nicht das Brennen und das Athmen, kann aber mit Luft gemengt ohne Nachtheil eingeathmet werden. In Berührung mit Luft lässt es sich durch mit Flamme brennende oder weissglühende Körper entzünden und brennt dann mit einer wenig leuchtenden Flamme unter Bildung von Kohlensäure und Wasserdampf. Mit Sauerstoff oder Luft gemengt kann es durch den elektri-schen Funken unter Verpuffung entzündet werden; es gehören dazu auf 1 Vo-lum des Gases 2 Volume Sauerstoffgas oder 10 Volume atmosphärische Luft; ist aber die Hälfte oder das Anderthalbfache von letzterm Quantum vorhanden: so explodirt es gar nicht mehr.

## Die anorganische Chemie.

1 Volum Grubengas enthält nach Obigem  
 2 Volume Wasserstoffgas und  
 $\frac{1}{2}$  Volum Kohlenstoffdampf  
 dazu 2 Volume Sauerstoffgas  


---

 geben 2 Volume Wasserdampf  
 und 1 Volum kohlen-saures Gas.

Leitet man das Grubengas durch eine weissglühende Röhre: so zerfällt es in seine Bestandtheile und setzt fein zertheilte Kohle an den Wänden der Röhre ab.

1 Volum Grubengas = 2 Volume Wasserstoffgas  
 und 2 „ Kohlenstoffdampf  


---

 giebt 2 Volum Wasserstoffgas  
 und  $\frac{1}{2}$  Volum Kohlenstoffdampf als festen Absatz.

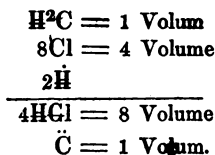
Es verändert weder das Lackmuspapier, noch verbindet es sich mit Basen, Säuren oder Salzen. Wird das trockene Grubengas im Dunkeln mit trockenem Chlorgas gemengt: so erfolgt keine Einwirkung; aber es erfolgt eine heftige Explosion unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle, wenn man das Gasgemenge dem Tageslichte aussetzt.

1 Volum Grubengas = 2 Volume Wasserstoffgas  
 und  $\frac{1}{2}$  Volum Kohlenstoffdampf  
 dazu 2 Volume Chlorgas  


---

 geben 4 Volume Chlorwasserstoffgas  
 und festen Kohlenstoff.

Im feuchten Zustande vereinigen sich Grubengas und Chlorgas unter Wasserzersetzung im Tageslichte allmählig zu Chlorwasserstoff und Kohlensäure.

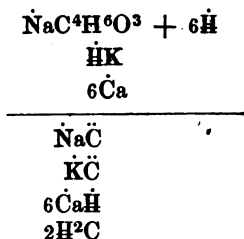


Das Grubengas findet sich in Höhlungen der Steinkohlen und des Stein-salzes, und wird von Schlamm- und Gasvulkanen ausgehaucht. In den Kohlen-gruben (daher der Name Grubengas) erzeugt es mit der Luft ein explosives Gemenge (schlagende Wetter), das bei seiner zufälligen Entzündung durch Grubenlichter oft Menschenleben fordert. Man schützt daher die Grubenlichter durch Umhüllung mit einem feinen Messingdrahtgewebe (DAVY'S Sicherheits-lampe), durch welches das Gas einströmt und sich entzündet, aber die Ent-zündung wegen der durch den guten Wärmeleiter bewirkten Abkühlung nicht nach aussen fortpflanzt.

Häufig steigt das Grubengas aus schlammigem Wasser auf, unter dem organische Körper verfaulen (daher der Name Sumpfluft) und kann dann in einer umgekehrten, mit Wasser gefüllten Flasche aufgefangen werden. Es enthält aber immer Kohlensäure und Stickstoffgas, von denen nur erstere durch Schütteln mit Kalkmilch sich entfernen lässt.

Seine Entstehung durch trockene Destillation organischer Körper ist bereits erwähnt; es macht daher auch den Hauptbestandtheil des zur Gasbeleuchtung verwendeten Gases (Leuchtgas), was man stets durch trockene Destillation gewisser organischer Substanzen darstellt, aus.

Die Darstellung reinen Grubengases geschieht durch Erhitzung eines innigen Gemenges von 2 Gewichtstheilen krystallisirten essigsäuren Natrons, 2 Gewichtstheilen Kalihydrats und 3 Gewichtstheilen Kalkerde.



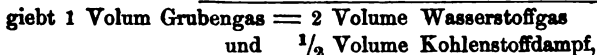
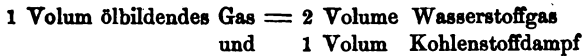
2. Schwerer Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas), HC, ist ein farbloses, unangenehm erstickend riechendes, coërcibeles Gas vom specifischen Gewichte 0,97.

$$\begin{array}{r}
 2 \text{ Volume Wasserstoffgas} = 0,138 \\
 1 \text{ Volum Kohlenstoffdampf} = 0,830 \\
 \hline
 \text{geben 1 Volum ölbildendes Gas} = 0,968
 \end{array}$$

also hat bei seiner Entstehung eine Verdichtung auf  $\frac{1}{3}$  stattgefunden. Es verdichtet sich unter starkem Drucke in einem Bade von fester Kohlensäure und Aether unter der Luftpumpe zur farblosen Flüssigkeit. 1 Volum Wasser nimmt davon  $\frac{1}{7}$ , Alkohol 2 und gesättigte Kochsalzlösung 10 Volume auf; warmes Wasser am wenigsten. Rauchende Schwefelsäure, worin noch wasserfreie Schwefelsäure aufgelöst ist, absorbirt es vollständig, welches Verhalten man auf die Weise zur Trennung desselben von andern Gasen benutzt, dass man eine an einem Platindraht befestigte Kohlenkugel in das Säuregemisch taucht, in das über Quecksilber abgesperrte Gasgemenge schiebt und nach stattgefundener Absorption die entstandene schweflige Säure und die verdampfte wasserfreie Schwefelsäure durch eine ähnliche aus gepulvertem Braunerstein und etwas Gyps gefertigte Kugel fortnimmt. Das ölbildende Gas wirkt beim Einathmen tödtlich, unterhält nicht das Verbrennen, entzündet sich aber bei Luftberührung schon durch rothglühende Körper und brennt mit helleuchtender Flamme unter Bildung von Kohlensäure und Wasser. 1 Volum desselben mit 3 Volumen Sauerstoffgas oder 15 Volumen atmosphärischer Luft gemengt lässt sich durch den elektrischen Funken entzünden, brennt aber mit äusserst gewaltsamer Explosion ab.

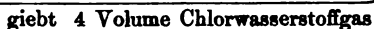
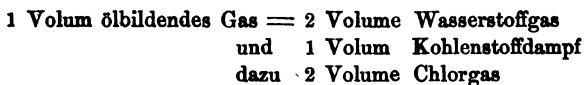
$$\begin{array}{r}
 1 \text{ Volum ölbildendes Gas} = 2 \text{ Volume Wasserstoffgas} \\
 \text{und 1 Volum Kohlenstoffdampf} \\
 \text{dazu 3 Volume Sauerstoffgas} \\
 \hline
 \text{gibt 2 Volume Wasserdampf} \\
 \text{und 2 „ kohlensaures Gas.}
 \end{array}$$

Durch eine rothglühende Röhre geleitet zerfällt das ölbildende Gas in Grubengas und sich absetzende pulverige Kohle.



also setzt sich  $\frac{1}{2}$  Volum Kohlenstoffdampf als Pulver ab.

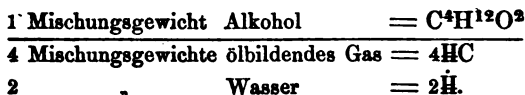
Ist die Röhre aber weissglühend: so zerfällt es in Wasserstoffgas und Kohle, und giebt daher, wie Grubengas, das doppelte Volum Wasserstoffgas, aber noch einmal soviel Kohle, als dieses. 1 Volum ölbildendes Gas mit 2 Volumen Chlorgas gemengt und an der Luft entzündet verbrennt unter schwacher Verpuffung zu Chlorwasserstoff unter Abscheidung eines schwarzen Rauchs von Kohle.



und freien Kohlenstoff.

1 Volum ölbildendes Gas mit 1 Volum Chlorgas gemengt verdichtet sich allmählig, auch im Dunkeln zu einer ölähnlichen, ätherartig riechenden, im Wasser untersinkenden Flüssigkeit, dem Chlorelayl,  $\text{H}^4\text{C}^2\text{Cl}^2$ , woher das Gas den Namen des ölbildenden führt. Auch diese Verdichtungsweise wird zur Trennung des ölbildenden vom Grubengase angewendet.

Zur Darstellung des reinsten ölbildenden Gases leitet man Dämpfe von mindestens 80 procentigem Spiritus (Alkohol) durch verdünnte Schwefelsäure (10 Gewichtstheile Schwefelsäurehydrat und 3 Gewichtstheile Wasser), die beständig auf ihrem Siedepunkte von  $+160^\circ \text{C}$ . erhalten wird. Ohne Veränderung der Schwefelsäure zerfällt dabei der Spiritus in ölbildendes Gas und Wasser.



Weit unreineres ölbildendes Gas gewinnt man durch Kochen eines Gemisches von 1 Gewichtstheil absoluten Alkohols und 4 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrats.

Es findet sich in geringer Menge dem in Kohlengruben vorkommenden Grubengase beigemischt, und erzeugt sich ausserdem durch die trockene Destillation organischer Körper ebenso wie das Grubengas.

Gebrauch. Gruben- und ölbildendes Gas sind die Hauptgemengtheile des zur Gasbeleuchtung dienenden Leuchtgases, und bilden sich ausserdem auch in jeder Lichtflamme. Daher können denn auch die zur Beleuchtung angewandten Materialien zur Bereitung des Leuchtgases dienen. Diese Substanzen kommen darin miteinander überein, dass sie, ausser dem Kohlenstoffe, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, aber in einem solchen Verhältnisse, dass weit mehr Wasserstoff vorhanden ist, als nöthig sein würde, um mit dem

Sauerstoffe Wasser zu geben. Desshalb kann nun bei der trockenen Destillation der überschüssig anwesende Wasserstoff sich mit Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffgasen verbinden. Die kohlen- und wasserstoffreichsten und sauerstoffärmsten Materialien, wie Wachs, Wallrath und überhaupt Fette und Harze, denen man auch sauerstofffreie oder wenigstens sauerstoffarme feste und flüssige flüchtige Körper zuzählen kann, wie Naphthalin, Paraffin, Steinöl, Stein- und Braunkohlenöl, Terpenthinöl u. s. w. sind die besten, wenn auch theuersten Körper zur Gewinnung eines stark leuchtenden Gasgemenges, wesshalb sie als Lichtmaterialien wenigstens theilweise Anwendung finden. Die flüchtigsten unter ihnen sind auch die leichtentzündlichsten; die minder flüchtigen, oder diejenigen, welche erst durch stärkere Hitze zersetzt werden, bedürfen zur Entzündung einer höhern und anhaltendern Temperatur und brennen daher nur in einem Dochte. Die helleuchtende Flamme, welche die Leuchtmaterialien beim Verbrennen geben, ist also entweder der unmittelbar brennende Dampf des flüchtigen Leuchtmaterials, oder die brennbaren Dämpfe und Gase, die durch Zersetzung des nichtflüchtigen Leuchtmaterials erzeugt wurden, und in letzterm Falle macht das ölbildende Gas einen Hauptbestandtheil derselben aus. An der äussern Grenze der Flamme, wo der Sauerstoff der Luft Zutritt und die Verbrennung ihren Sitz hat, entsteht dadurch eine so hohe Temperatur, dass die aus dem innern Flammenkerne nachströmenden Dämpfe und Gase die Zersetzung des ölbildenden Gases in der Weissgluth erleiden, nämlich in Wasserstoffgas und Kohle zerfallen, von denen ersteres am äussersten Flammensaume verbrennt, während die feinen hinter dem brennenden Wasserstoffe schwimmenden, helleuchtenden Kohlepartikeln entweder beim Aufsteigen im obern Flammentheile allmählig mit der Luft in Berührung kommen und verbrennen, oder falls genügender Luftzutritt mangeln sollte, als Russ aus der Flammenspitze entweichen. Die kohlenstoffreichsten und sauerstofffreien unter den oben genannten Leuchtstoffen können nur unter ganz besonders günstigem Luftzutritte oder dadurch zum Klarbrennen ohne Russabsatz gebracht werden, dass man sie gemengt mit einem Körper verbrennt, der arm an Kohlenstoff und Sauerstoff, aber reich an Wasserstoff ist, wie Alkohol oder Grubengas.

Unter den oben aufgeführten lichtgebenden Körpern sind es besonders wohlfeilere Fette und Harze, die man auch im Grossen zur Darstellung des Leuchtgases (Oel- und Harzgases) gebraucht; am häufigsten wendet man aber als billigstes Material diejenigen Steinkohlen (Backkohlen) an, die einen geringen Sauerstoff- und hohen Wasserstoffgehalt haben.

Fette und Harze verarbeitet man dadurch auf Leuchtgas, dass man sie flüssig in dünnem Strahl in einen liegenden, mit Koke- oder Ziegelstücken gefüllten, kirschrothglühenden Cylinder bringt, wodurch sie in Berührung mit der grossen Heizfläche rasch zersetzt werden, etwas Kohle hinterlassen und theils als flüssige Destillationsproducte, theils als Gase entweichen. Erstere condensirt man dadurch, dass man sie durch das flüssige Gasmaterial selbst hindurchleitet, wodurch sie, in den Cylinder zurückgelangt, vollständiger zersetzt werden. Die Gase gehen aus dem Condensationsgefäss in das Gasometer und von da in die Brenner.

Umständlicher ist die Bereitung des Leuchtgases aus Steinkohlen. Diese füllt man möglichst schnell in den bereits kirschrothglühenden Cylinder, der darauf geschlossen wird, so dass die sich entwickelnden Gase und Dämpfe ohne grossen Verlust durch Röhren in verschiedene Condensationsverrichtungen



gelangen, in denen sich die Flüssigkeiten vom Gase scheiden. In den Cylindern bleiben Kokes zurück, die sich verdichtenden Flüssigkeiten bestehen aus Theerwasser, das kohlen-saures Ammoniumoxyd enthält, und aus darauf schwimmendem Steinkohlentheer. Die Gase müssen, um vollkommen gereinigt zu werden, mehrere Waschoperationen durchlaufen; man leitet sie nämlich durch Eisen-vitriollösung oder verdünnte Schwefelsäure, um sie von Ammoniak, und durch Kalkmilch oder trocken gelöschten Kalk, um sie von kohlen-saurem und Schwefelwasserstoffgas zu befreien, und führt sie dann erst in das Gasometer. Durch einen geringen Alkoholgehalt nimmt man den im Gase enthaltenen Wasserdämpfen die Fähigkeit, bei strenger Winterkälte in den engern, der Luft ausgesetzten Leitungsröhren zu gefrieren und diese dadurch zu verstopfen.

Die Mischung des Leuchtgases ist theils von dem Gasmateriale, theils von dem Hitzgrade abhängig, wobei letzteres zersetzt wurde. Immer besteht es aus Grubengas, als dem Hauptbestandtheile, dann aus ölbildendem Gase, von dessen Quantum seine Leuchtkraft abhängig ist, endlich aus Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas. In zu grosser Hitze erhält man mehr Wasserstoffgas, weniger Grubengas und noch weniger ölbildendes Gas; in zu geringer mehr von letzterem, weniger Grubengas, kein Wasserstoffgas, aber sehr viel Theerdämpfe, wodurch denn die gesammte Gasausbeute gering ausfällt. Oelgas enthält, unter denselben Umständen bereitet, weit mehr ölbildendes Gas, als Steinkohlengas und hat daher auch eine 2- bis 3mal so grosse Leuchtkraft, als dieses. Mit der Mischung ändert sich auch das specifische Gewicht, so dass es zwischen 0,4 und 0,7 schwankt. Man kann es daher auch zur Füllung grosser Luftballons gebrauchen. Ausser zur Beleuchtung wird gegenwärtig Leuchtgas auch vielfältig als Brennmaterial zu Heiz- und Kochvorrichtungen, zum Sengen, Speisen von Löthapparaten und zu mancherlei andern technischen Zwecken benutzt.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff. Diese beiden Grundstoffe, die sich nicht direct verbinden lassen, geben das Cyan, einen Salzbildner, der hinter den übrigen elementaren Salzbildnern abgehandelt werden soll.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind viele organische Verbindungen, die in der organischen Chemie ihre Stelle finden.

Die Verbrennung. Man kann das Wort Verbrennung in einem weitern und engern Sinne nehmen; in jenem versteht man darunter jede von Wärme und Lichtentwicklung begleitete Synthese; in diesem, wie bereits beim Sauerstoffe gesagt worden ist, jeden von jenen beiden Erscheinungen begleiteten Oxydationsprocess. Wir reden hier nur von denjenigen Verbrennungen, bei denen der Sauerstoff (in der atmosphärischen Luft) theilhaftig ist.

Wenn ein Körper brennen soll: so muss ihm erst eine gewisse Temperatur mitgetheilt werden, bei der die Verbindung desselben mit dem Sauerstoffe beginnt; er muss entzündet werden. Die Entzündungstemperatur ist in der Regel geringer als diejenige, welche sich später durch die stattfindende Verbrennung entwickelt; sie ist von der Natur des Brennmaterials, dem Aggregatzustande desselben, von seiner mechanischen Zertheilung und andern Umständen abhängig.

Gase bedürfen bisweilen der blossen Luftwärme, um sich zu entzünden (Phosphorwasserstoffgas), bald der katalytischen Wirkung gewisser Körper, z. B. des Platins (Wasserstoffgas), bald einer kaum sichtbaren Glühhitze (Schwefelwasserstoff), bald der Rothgluth (ölbildendes Gas), bald der Weissglühhitze (Grubengas). Sie brennen ruhig und allmählig ab, wenn sie aus einem Behälter in die Luft strömen, indem sie an ihrer Berührungsfäche mit der Luft eine mehr oder weniger leuchtende und glühende Hülle zeigen, deren Kern das nichtleuchtende gasförmige Brennmaterial ausmacht (Flamme). Das beständig nachströmende Gas entzündet sich in Berührung mit der Innenseite dieser Hülle und brennt dadurch fort, während das sich bildende Verbrennungsproduct an der äussern Flammenhülle entweicht. Ist aber ein brennbares Gas schon mit dem zu seiner Verbrennung nöthigen Sauerstoffe gemengt und wird es nun entweder an einer Oeffnung des Gefässes durch einen erhitzten oder katalytisch wirkenden Körper, oder im Gefässe selbst durch einen elektrischen Funken entzündet: so pflanzt sich die Verbrennung in kürzester Zeit durch das ganze Gasgemenge fort, es entsteht eine weit höhere Temperatur und im Gefolge davon eine plötzliche und sehr heftige Ausdehnung des erzeugten luftartigen Verbrennungsproducts — eine Verpuffung oder Explosion.

Flüssigkeiten entzünden sich nur selten durch blosser Luftberührung (Kakodyl); gewöhnlich bedürfen sie, wenn sie flüchtig sind, der Annäherung eines brennenden oder wenigstens glühenden Körpers, um sich zu entzünden, und es ist alsdann der durch Verdunstung sich bildende Dampf der flüchtigen Flüssigkeit, der die Entzündung, und zwar, weil er sich in der Regel bereits mit Luft gemengt hat, unter schwacher Verpuffung erleidet (Alkohol). Flüssige Körper, die gar nicht flüchtig sind, durch Erhitzung aber flüchtige Zersetzungsproducte liefern (Oel), verlangen einen höhern Wärmegrad zur Entzündung, weil bei ihnen eigentlich die flüchtigen Zersetzungsproducte das Entzündbare sind. Man bereitet daher die Entzündung solcher Substanzen dadurch vor, dass man sie in Berührung mit einem stark erhitzten Körper sich zersetzen lässt, wozu gewöhnlich Dochte dienen, die man anbrennt und die vermöge ihrer Capillarität den flüssigen Brennstoff zu der erhitzten Stelle führen; an der die Zersetzung und Entzündung desselben erfolgt, wodurch zugleich das Fortbrennen bedingt wird.

Feste brennbare Stoffe sind entweder schmelzbar und flüchtig (ohne oder mit Zersetzung), oder unschmelzbar und flüchtig (ohne oder mit Zersetzung), oder schmelzbar und feuerbeständig, oder endlich unschmelzbar und feuerbeständig. Erstere bedürfen zur Entzündung der vorgängigen Schmelzung und Verflüchtigung (Zersetzung), was gewöhnlich durch Vermittelung eines Dochts geschieht (Paraffin, Wachs, Talg); seltner entzünden sie sich schon bei einer viel niedrigeren Temperatur, als die der Verflüchtigung ist (Phosphor), was dann jedenfalls eine schon bei niederm Wärmegrade vorhandene Verwandtschaft zum Sauerstoffe anzeigt. Da bei solchen Verbrennungen das Brennende jedesmal Dampf ist, wie bei brennenden, flüchtigen oder sich zersetzenden Flüssigkeiten: so nimmt man ebenso, wie bei brennenden Gasen, die Entstehung einer Flamme wahr. — Unschmelzbare und flüchtige Körper verhalten sich ungefähr ebenso; wenn sie auch in tieferer Temperatur sich entzünden lassen, als die ihrer Verflüchtigung ist: so geben sie doch durch die Verbrennungswärme, ohne dabei flüssig zu werden,

brennbaren Dampf, der eine Flamme erzeugt (Arsenik). Solche Körper dagegen, die erst durch die in höherer Temperatur stattfindende Zersetzung brennbare Dämpfe liefern, müssen zuvor bis zu diesem Wärmegrade erhitzt werden, ehe sie sich entzünden und mit Flamme brennen (Holz). — Feuerbeständige Stoffe erfordern zur Entzündung im Allgemeinen eine hohe Temperatur, die um so bedeutender sein muss, je bessere Wärmeleiter sie sind; aber bei ihrer Verbrennung zeigt sich keine Flamme, sondern sie glühen nur, indem sie entweder fest bleiben (unschmelzbar z. B. Kohle), oder flüssig sich zertheilen (schmelzbare Körper z. B. Eisen), wobei die Fortdauer der Verbrennungserscheinung durch die Leitungsfähigkeit des Materials und die Natur des Verbrennungsproducts wesentlich modificirt wird. — Die Entzündungstemperatur ist übrigens bei einem festen brennbaren Körper im höchsten Grade von dem Umstande abhängig, ob derselbe sehr dicht und zusammenhängend, oder porös und locker oder pulverig ist. Denn einmal wirkt mangelnder Zusammenhang auf die Leitungsfähigkeit für Wärme und erlaubt daher, einer sehr kleinen Stelle die Entzündungstemperatur mitzuthemen, ohne dass die mitgetheilte Wärme sofort weiter geleitet würde, wodurch dann die an der entzündeten Stelle entwickelte Verbrennungswärme die Entzündung allmählig weiter zu verbreiten vermag (Zunder). Dann aber verdichten auch alle porösen (pulverigen) Körper Luft, bringen dadurch den verdichteten und durch die Verdichtung erwärmten Sauerstoff mit ihrer Masse in innige Berührung, wodurch, nach Maassgabe der chemischen Verwandtschaft, eine Verbindung sich zu bilden anfangen kann, deren Wärmeerzeugung den umgebenden schlechten Wärmeleiter allmählig so stark erhitzt, dass Entzündung eintritt und die Verbrennung erfolgt (Pyrophore, bei mässiger Temperatur reducirtes pulveriges Eisen, gepulverte Schiesspulverkohle, mit Firniss getränktes Werg).

Das Erlöschen eines brennenden Körpers geschieht entweder durch Erniedrigung der Temperatur bis unter die Entzündungswärme oder durch Entziehung des Sauerstoffs. Ein gegen die Flamme eines Gases oder Dampfes geführter starker und kalter Luftstrom kühlt dieselbe bis unter die Entzündungstemperatur ab und verursacht das Aufhören der Verbrennung. Daher erlöscht auch die Flamme einer aus einer engen Oeffnung brennenden Gasart, wenn letztere zu heftig hervorströmt. Aber bei nachlassender Abkühlung kann dann eine Selbstentzündung wieder erfolgen, wenn entweder die Oeffnung, aus der das Gas hervorströmte, oder der Docht, in dem sich der Dampf entwickelte, noch die zur Entzündung erforderliche Temperatur behalten hatte. Brennbares Gas, das man mit einer zu grossen Menge einer andern, nicht brennbaren Luftart (selbst Sauerstoff) vermenget hat, lässt sich gar nicht mehr entzünden, weil letztere dem erstern zu viel Wärme entzieht; eben so wenig explodirt ein brennbares Gas im geschlossenen Raume durch den elektrischen Funken, wenn ihm zu viel oder zu wenig Sauerstoff beigemengt ist. Sehr enge Oeffnungen guter Wärmeleiter oder feine Drahtnetze vermag eine brennende Luftart nicht im brennenden Zustande zu passiren; in Berührung mit dem leitenden Metalle wird ihr zu viel Wärme entzogen und sie kommt daher verlöscht auf der andern Seite zum Vorschein. Eben so wenig kann sich deshalb auch bei einer mit Sauerstoff gemengten, durch ein Drahtnetz gedrunghenen und jenseits desselben entzündeten Luftart die Entzündung fortpflanzen, welchen Umstand man bei der Construction der Sicherheitslampen und Knallgasgebläse in Anwendung bringt. — Feste Körper bringt man durch Berührung mit einer grossen Menge kalter

Luft oder mit einem guten Wärmeleiter von angemessenem Volum ebenfalls zum Erlöschen; gewöhnlich geschieht es durch Aufgiessen von Wasser, das einmal durch seine hohe spezifische Wärme stark abkühlend wirkt und dann auch dadurch, dass sein Dampf eine bedeutende Wärmemenge bindet und dem brennenden Körper entzieht. — Das Erlöschen durch Sauerstoffentziehung findet dann statt, wenn man entweder den brennenden Körper mit einer festen, den Luftzutritt abhaltenden Hülle umgiebt, oder wenn sein eigenes luftartiges oder festes Verbrennungsproduct nicht abgeführt wird oder seine Oberfläche überzieht.

Die Wärmemenge, die ein Körper bei der Verbrennung entwickelt, wird durch eine bestimmte, durch dieselbe ausgeübte Wirkung gemessen. Man nennt Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge, welche zur Erwärmung von 1 Pfund Wasser um  $1^{\circ}$  C. erfordert wird.

Die gesammte, bei der Verbrennung von 1 Pfund eines Körpers entwickelte und in Wärmeeinheiten ausgedrückte Wärmemenge heisst der absolute Wärmeeffect jenes Körpers; pyrometrischen Wärmeeffect nennt man aber die Temperatur, die bei der Verbrennung von 1 Pfund Brennmaterial wirklich erzeugt wird.

Die beiden, bei der Verbrennung der Heizmaterialien nur in Betrachtung kommenden brennbaren Stoffe sind der Kohlenstoff und der Wasserstoff; von jenem hat man gefunden, dass 1 Pfund etwa 0,8 Pfund Wasser um  $1^{\circ}$  C. heizt, also 80 Pfund um  $100^{\circ}$  C.; sein absoluter Wärmeeffect ist also  $= 80 \times 100 = 8000$  Wärmeeinheiten. 1 Pfund Wasserstoff vermag aber nach den darüber angestellten Versuchen etwa 3,4 Pfund Wasser um  $1^{\circ}$  C. zu erwärmen, also 340 Pfund um  $100^{\circ}$  C.; sein absoluter Wärmeeffect ist also  $340 \times 100 = 34000$  Wärmeeinheiten.

Bei der Verbrennung verbraucht 1 Pfund Kohlenstoff  $2\frac{2}{3}$  Pfund Sauerstoff (also  $\frac{3}{8}$  Pfund Kohlenstoff 1 Pfund Sauerstoff), um Kohlensäure und 1 Pfund Wasserstoff 8 Pfund Sauerstoff (also  $\frac{1}{8}$  Pfund Wasserstoff 1 Pfund Sauerstoff), um Wasser zu geben; man kann desshalb auch den absoluten Wärmeeffect des Sauerstoffs beim Verbrennen des Kohlenstoffs  $= \frac{3}{8} \times 8000 = 3000$  Wärmeeinheiten, und beim Verbrennen des Wasserstoffs  $= \frac{1}{8} \times 34000 = 4250$  Wärmeeinheiten setzen.

Hiernach lässt sich nun, wenn die chemische Zusammensetzung eines Brennmaterials bekannt ist, der absolute Wärmeeffect desselben berechnen. Man nimmt dabei gewöhnlich an, dass der Sauerstoffgehalt desselben mit  $\frac{1}{8}$  seines Gewichts Wasserstoffs verbunden als Wasserdampf fortgehe, zieht daher vom Wasserstoffgehalte des Brennmaterials  $\frac{1}{8}$  des Gewichts des Sauerstoffgehaltes ab und bringt den Rest des Wasserstoffs und den ganzen Kohlenstoffgehalt des Brennmaterials als wärmeerzeugende Körper in Rechnung.

Bei diesen Berechnungen ist indessen von allen Umständen abgesehen, die auf den wirklich nutzbaren Effect einen Einfluss äussern. Denn einmal enthält jedes Brennmaterial mehr oder weniger Wasser, das zu seiner Verdampfung der latenten Wärme bedarf; dann verwandelt sich der Kohlenstoff in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasserdampf, die beide zu ihrer Bildung latente Wärme verlangen; ferner nimmt der mit der Luft in die Feuerung gedrungene Stickstoff die Temperatur der Verbrennungsproducte an, und endlich richtet sich die Temperatur, welche die erzeugten luftartigen Körper zeigen, nach ihrer spezifischen Wärme, die bei Kohlensäure  $= 0,221$ , bei

Wasserdampf = 0,847 und bei Stickstoff = 0,275 (das Gewicht des Wassers = 1 gesetzt) ist.

Auf diese die erzeugte Temperatur modificirenden Umstände hat die Berechnung des pyrometrischen Wärmeeffects, so weit es möglich ist, Rücksicht zu nehmen.

Aber dennoch geben alle diese Rechnungen ein von den durch directe Versuche ermittelten Heizeffecten verschiedener Brennmaterialien sehr weit abweichendes Resultat, so wie denn auch wiederum die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe für den Heizeffect grosse Differenzen zeigen. Es erklärt sich dies aus der Unmöglichkeit, alle bei der Verbrennung stattfindenden Umstände genügend in Rechnung ziehen zu können. Bei der Berechnung des pyrometrischen Wärmeeffects wird angenommen, dass das ganze entwickelte Wärmequantum von den gasförmigen Verbrennungsproducten allein aufgenommen und fortgeführt werde. Aber dies ist durchaus nicht der Fall. Denn die Erfahrung lehrt, dass die Luft in den Schornsteinen der besten Heizvorrichtungen stets noch Sauerstoff enthält, dass also mehr Luft in den Heerd gedrungen war, als die Verbrennung erforderte; dass ferner die Verbrennung demnach meist unvollständig ist, indem sich Rauch entwickelt, Russ absetzt, oder Kohlenoxydgas gebildet wird, welches letztere bei seiner Erzeugung aus Kohlenstoff nur 2500 Wärmeeinheiten producirt; dass endlich die Wände des Heerdes ein Quantum Wärme verschlucken, das ihnen durch Strahlung zugeführt wird.

Die Resultate praktischer Versuche über den Heizeffect zeigen nothwendig Abweichungen wegen der sehr verschiedenen Beschaffenheit des Brennmaterials und den eben so verschiedenen Bedingungen, unter denen dasselbe verbrannt wird. Annäherungsweise ist die Heizkraft der Brennmaterialien, bestimmt durch die Wassermenge, welche ein gleiches Quantum zu derselben Temperatur zu heizen vermag, durch folgende Zahlen auszudrücken: Holz und Torf = 1; Torfkohle, Braunkohle und Sinterkohle (Steinkohle) =  $1\frac{2}{3}$ ; Steinkohle und Koke = 2; Holzkohle und Anthracit =  $2\frac{1}{2}$ .

Die durch das Verbrennen erzeugte Temperatur wird um so höher ausfallen, je schneller und vollständiger die Verbrennung erfolgt und je weniger Wärme dabei verschluckt wird. Auf die Schnelligkeit der Verbrennung wirkt ein angemessener Luftzug, der den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff rasch zuführt (Flammöfen, Gebläseöfen); ein leichtentzündliches Brennmaterial, das rasch zur Verbrennung kommt. Unnöthige Wärmeverschluckung wird vermieden durch Anwendung reinen Sauerstoffs, anstatt der stickstoffhaltigen Luft, heisser Luft anstatt kalter (Eisenhohöfen), trockenen Brennmaterials anstatt wasserhaltigen, eines kohlenstoffreichen Brennstoffs, bei dessen Verbrennung Kohlensäure entsteht, anstatt eines wasserstoffhaltigen, das Wasserdampf erzeugt, dessen specifische Wärme etwa 4mal so gross ist, als die der Kohlensäure.

Die bei der Verbrennung stattfindende Lichtentwicklung steht mit der Wärmezeugung in gar keinem Verhältnisse. Luftartige Körper leuchten beim Brennen oft sehr schwach und geben doch eine starke Hitze. Nur bei flüssigen und festen Körpern darf man im Allgemeinen aus dem Grade des Leuchtens auf den Grad der entwickelten Hitze schliessen. Flammen, d. h. brennende Luftarten, leuchten nur stark, wenn in ihnen feste Körperchen, als Träger des Lichtes, schwimmen (Phosphor, ölbildendes Gas); bisweilen zeigt

sich aber auch an ihnen nicht einmal im Dunkeln die Rothglühhitze, welche sie doch festen Körpern zu ertheilen vermögen (Platinglühlampe).

Der Schwefel. *Sulphur.* S. 200,75.

Vorkommen. Im Mineralreich als gediegener Schwefel; in sehr vielen Schwefelmetallen, worunter der Schwefelkies (Doppelschwefeleisen) das häufigste und verbreitetste ist; in vielen schwefelsauren Salzen, die theils aufgelöst im Wasser (schwefelsaures Natron), theils als Gebirgsarten vorkommen (schwefelsaure Kalkerde = Gyps); als Schwefelwasserstoff an thätigen Vulkanen und in den Schwefelquellen; in manchen Pflanzen- und Thierstoffen.

Eigenschaften. Er besitzt drei allotropische Zustände. Als <sup>a</sup>S krystallisirt er zweigliedrig in spitzen Rhombenachtflächern, ist durchsichtig und citronengelb und hat das specifische Gewicht 2,05. Als <sup>b</sup>S krystallisirt er zwei- und eingliedrig in einer schiefen Rhombensäule, ist ebenfalls durchsichtig und citronengelb, aber vom specifischen Gewichte 1,96; nach einiger Zeit fängt er von einzelnen Punkten an, undurchsichtig und schwefelgelb zu werden, und nimmt allmählig über und über diesen Zustand an; berührt man ihn, wenn er noch durchsichtig ist, mit einer gesättigten Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff: so wird er sogleich undurchsichtig unter Temperaturerhöhung; er hat alsdann das specifische Gewicht 2,05, zeigt auch an der Oberfläche und im Innern mikroskopische Rhombenachtflächner und ist folglich in <sup>a</sup>S übergegangen. Als <sup>c</sup>S ist er amorph, weich, knetbar und fadenziehend, durchsichtig und von einer dunkelrothbraunen Farbe und dem specifischen Gewichte 1,95; nach und nach wird auch er hart, erhält undurchsichtige schwefelgelbe Flecke und wandelt sich endlich gänzlich in <sup>a</sup>S um, was ebenso, wie beim <sup>b</sup>S schnell geschieht, wenn man ihn mit einer gesättigten Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff berührt. <sup>b</sup> und <sup>c</sup>S sind daher nur vorübergehende allotropische Zustände des Schwefels und nur <sup>a</sup>S ist von Beständigkeit.

Der Schwefel hat einen sehr schwachen Geruch und Geschmack, ist bei gewöhnlicher Luftwärme sehr spröde, in höherer Temperatur (schon durch die Wärme der Hand) knistert und berstet er, beim Reiben wird er stark negativ elektrisch, beim Pulverisiren backt er leicht zusammen; an einem warmen Körper gerieben verflüchtigt er sich schwach mit einem im Dunkeln sichtbaren blauen Lichte und setzt sich als blassgelber Staub an kalte Körper an. Er ist in Wasser unauf löslich, aber leicht auflöslich in Schwefelkohlenstoff (der <sup>c</sup>S ist darin unlöslich), der ihn beim Verdunsten als krystallisirten <sup>a</sup>S absetzt.

Der Schwefel schmilzt bei + 111,5<sup>o</sup> C. zur durchsichtigen, citronengelben und dünnflüssigen Flüssigkeit, welches flüssiger <sup>b</sup>S ist, denn beim langsamen Erkalten setzen sich daraus die oben beschriebenen Krystalle des <sup>b</sup>S ab. Schwefel, der eben aus dem geschmolzenen Zustande erhärtet war, ist daher lebhafter gelb gefärbt und durchscheinend, allmählig nimmt er erst die mit Undurchsichtigkeit verbundene blassgrünlichgelbe Farbe des gewöhnlichen Stängenschwefels des Handels an. Erwärmt man den flüssigen <sup>b</sup>S über seinen Schmelzpunkt hinaus: so zeigt sich ein in demselben getauchtes Thermometer zwischen + 250 und 260<sup>o</sup> C. eine Zeit lang stationär; er ist nämlich, indem er allmählig immer brauner wurde, zwischen jenen Temperaturgraden in <sup>c</sup>S übergegangen, wobei sich seine specifische Wärme erhöhte; bringt man ihn dann schnell in kaltes Wasser: so behält er auch nach dem Erkalten eine Zeit lang

noch Farbe und Weichheit, bis er sich erst allmählig, wie oben gesagt wurde, in  $^a\text{S}$  umändert. Erhitzt man auch den  $^c\text{S}$  noch über  $260^\circ\text{C}$ . weiter: so wird er immer dunkler und flüssiger, bis er endlich bei  $+420^\circ\text{C}$ . als schwarzbraune dünnflüssige Flüssigkeit zum Sieden kommt und einen dunkelgelben Dampf vom specifischen Gewichte 6,6, den  $^c\text{S}$ dampf, giebt. Der  $^c\text{S}$ dampf condensirt sich an den Wänden eines über  $+111,5^\circ\text{C}$ . warmen Gefäßes anfänglich zu schwarzbraunem flüssigem  $^c\text{S}$ , wird dann fester  $^c\text{S}$ , darauf flüssiger  $^b\text{S}$  und erstarrt endlich zu krystallisirtem  $^b\text{S}$ . Mit einer unter  $+111,5^\circ\text{C}$ . warmen, das Verbrennen nicht unterhaltenden Luftart (Stickstoffgas) gemengt, erstarrt er plötzlich zu mikroskopischen, an einander gewachsenen, durchsichtigen Kügelchen von  $^c\text{S}$  (Schwefelblumen), die erst allmählig durch Undurchsichtigwerden und Krystallisation in  $^a\text{S}$  übergehen. — Da nur der  $^a\text{S}$  Beständigkeit besitzt: so lässt sich annehmen, dass in den nicht veränderlichen gasförmigen Verbindungen des Schwefels  $^a\text{S}$ dampf enthalten sei. Unter dieser Annahme lässt sich das specifische Gewicht des  $^a\text{S}$ dampfs, das man direct nicht bestimmen kann, folgendermaassen berechnen:

$$\begin{array}{r} \text{specifisches Gewicht des Schwefelwasserstoffgases HS} = 1,191 \\ \text{enthält ein gleiches Volum Wasserstoffgas} = 0,069 \\ \text{also } \frac{1}{2} \text{ Volum } ^a\text{Schwefeldampf} = \underline{1,122} \end{array}$$

folglich das specifische Gewicht des  $^a\text{S}$ chwefeldampfs  $= 2,2$ , d. h.  $\frac{1}{3}$  vom specifischen Gewichte des  $^c\text{S}$ dampfs. Man kann also  $^a$  und  $^c$ Schwefeldampf als polymerische Körper ansehen.

An der Luft entzündet sich der Schwefel bei  $+260^\circ\text{C}$ ., brennt mit blauer Flamme und giebt schweflige Säure.

Der Schwefel verbindet sich mit den meisten Grundstoffen und ist in diesen Verbindungen entweder der elektronegative (Schwefelverbindungen) oder der elektropositive Bestandtheil. Erstere sind mit den Sauerstoffverbindungen desselben Radicals analog gemischt, d. h. es ist in diesen der Sauerstoff durch eine gleiche Anzahl Mischungsgewichte Schwefel vertreten. Ebenso ähneln die Schwefelverbindungen den analogen Sauerstoffverbindungen desselben Radicals hinsichtlich ihres elektrochemischen Charakters; so wie diese elektropositiv (Basen) und elektronegativ (Säuren) sind, sind es auch die Schwefelverbindungen. Die elektronegativen Schwefelverbindungen nennt man Sulfide, die elektropositiven dagegen Sulfurete; die Verbindungen beider untereinander aber Schwefelsalze. So wie der Sauerstoff mit den Nichtmetallen hauptsächlich Säuren liefert, ebenso giebt der Schwefel mit ihnen Sulfide, und wie der Sauerstoff mit den elektronegativeren Metallen zu Säuren, mit den elektropositiveren aber zu Basen sich verbindet: so vereinigt sich auch der Schwefel mit jenen zu Sulfiden, mit diesen zu Sulfureten.

Gewinnung des Schwefels und der Schwefelblumen. Der natürliche Schwefel kommt im Kalkstein, Gyps und in vulkanischen Gesteinen vor, von denen man ihn durch Destillation aus irdenen, verklebten und mit Abzugsrohr versehenen Töpfen in ähnliche Vorlagen trennt (Rohschwefel mit einer noch ansehnlichen Menge erdiger Einmengungen). — In einigen Gegenden benutzt man den Schwefelkies ( $\text{Fe}$ ) auf Schwefel dadurch, dass man ihn in liegenden thönernen Cylindern glüht und die entweichenden Schwefeldämpfe in thönernen

Vorlagen, die von Zeit zu Zeit abgezapft werden, auffängt (Treibschwefel). In den Cylindern bleiben die Schwefelbrände (F) zurück, die man zur Gewinnung des Eisenvitriols anwendet.

Roh- und Treibschwefel reinigt man von nichtflüchtigen Beimengungen durch nochmalige Destillation, entweder aus eisernen, hohen Töpfen mit Abzugsrohr in ähnliche, die als Vorlage dienen; oder zweckmässiger und in grösserm Maassstabe in eigenen Destillationskammern. Die geräumige massive Kammer steht mit dem überwölbten Destillationsheerde in Verbindung; in den eingemauerten Destillirkessel fliesst der geschmolzene Rohschwefel aus einem besondern Vorwärmkessel, verwandelt sich in Dämpfe und tritt in die Kammer, die durch ein Sicherheitsventil bei vorkommender plötzlicher Entzündung des Dampfes geschützt ist. Anfänglich bilden die Dämpfe Schwefelblumen, später, bei stärkerer Erwärmung der Kammer, schmelzen sie wieder, der flüssige Schwefel sammelt sich dann am Boden und wird von dort in die üblichen Stangenformen abgelassen. Will man daher Schwefelblumen fabriciren: so muss man sich die Kammer auskühlen lassen und daher nur periodisch und mit geringern Schwefelmengen arbeiten. Die rohen Schwefelblumen enthalten durch Verbrennung des Schwefels in feuchter Luft der Kammer immer etwas Schwefelsäurehydrat, wesshalb sie zusammen ballen; man kann sie nur durch Auswaschen mit Wasser, nicht aber durch Trocknen davon befreien.

Am feinsten zertheilt erhält man den Schwefel dadurch, dass man eine höhere Schwefelungsstufe eines Alkalimetalls mit einer Säure nur unvollständig (zur Vermeidung von Verunreinigungen) zersetzt und den gelblichweissen Niederschlag auswäscht (Sulphur praecipitatum). Enthält immer etwas Wasserstoff, der beim Erhitzen sich als Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Gebrauch des Schwefels. Zu Abgüssen und Formen, zum Kitt (mit Sand), zu Schwefelhölzern, Schwefelfäden und Schwefellappen, zu Schiesspulver und Feuerwerkssätzen, zur Bereitung der schwefligen und Schwefelsäure, des Schwefelkupfers (Kupfervitriol), Zinnobers und Musivgoldes, der Kautschukwaren, in der Medicin u. s. w.

Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoffe. Der Schwefel hat sieben Oxyde, die monothionige Säure, die Monothionsäure, die dithionige Säure, die Dithionsäure, die Trithionsäure, die Tetrathionsäure und die Pentathionsäure, die nach der Anzahl der darin vorhandenen Mischungsgewichte Schwefel (1, 2, 3, 4 und 5) benannt sind und von denen in Deutschland die erste den Namen schweflige Säure, die zweite Schwefelsäure, die dritte unterschweflige Säure und die vierte Unterschweifelsäure führt, während man den letzten drei die griechischen Benennungen lässt. Nur eine unter diesen 7 Säuren, die schweflige Säure, entsteht durch directe Oxydation des Schwefels, die übrigen werden entweder aus ihr erzeugt oder wenigstens auf mittelbarem Wege gewonnen.

1. Die schweflige Säure,  $\ddot{S}$ , ist ein farbloses, stechend riechendes coërcibeles Gas vom specifischen Gewichte 2,25.

$$1 \text{ Volum *Schwefeldampf} = 2,20$$

$$2 \text{ Volume Sauerstoffgas} = 2,21$$

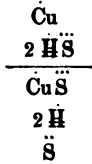
$$4,41$$



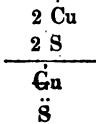
da nun  $\frac{4,41}{2} = 2,20$ , also annäherungsweise dem gefundenen specifischen Gewichte der schwefligen Säure gleich ist (die Differenz rührt von der grösseren Compressibilität des Gases her): so ist sein Verdichtungscoefficient  $= \frac{2}{3}$ .

Verwandelt sich schon bei  $-20^{\circ}$  C. in eine farblose Flüssigkeit, die aber erst bei  $-10^{\circ}$  C. siedet, und wird im Bade von fester Kohlensäure und Aether unter der Luftpumpe bei  $-76^{\circ}$  C. zur krystallinischen Masse. Das Gas wirkt beim Einathmen Husten erregend und erstickend, und verlöscht brennende Körper, ohne selbst brennbar zu sein. 1 Volum luftwarmes Wasser nimmt 44 Volume schwefligsauren Gases, und Alkohol etwa  $2\frac{1}{2}$ mal so viel auf; beide Flüssigkeiten erhalten dadurch den Geruch der schwefligen Säure. Die wässerige Lösung setzt, durch Eis abgekühlt, ein krystallinisches Hydrat der schwefligen Säure,  $\text{H}^{\circ}\text{S}$  ab, das bei  $+4^{\circ}$  C. unter Entwicklung von schwefliger Säure schmilzt. Das feuchte Gas und die wässerige Auflösung röthen das Lackmuspapier, bleichen aber auch viele Pflanzenfarbstoffe und Thierkörper, indem sich die schweflige Säure entweder unverändert mit diesen verbindet, oder sie reducirt. Trocknes schwefligsaures und Sauerstoffgas (Luft) wirken nicht aufeinander; durch erhitztes Platin entsteht wasserfreie Schwefelsäure. Im feuchten Zustande geben aber jene beiden Gase allmählig Schwefelsäurehydrat. Die schweflige Säure wird durch oxydirende Körper leicht in Schwefelsäure übergeführt, wie durch Salpetersäure, Chlor (in Gegenwart von Wasser), Superoxyde (Braunstein) und viele andere Oxyde, die lose gebundenen Sauerstoff enthalten; wesshalb sie ein kräftiges Reductionsmittel ist. Man kann sie aus diesem Grunde auch durch Braunstein aus einem Gasgemenge vollständig entfernen. Durch die heftigste Glühhitze wird sie nicht zersetzt, wohl aber wird sie durch Kalium, Wasserstoff und Kohle in der Rothglühhitze reducirt. Die schweflige Säure verbindet sich mit Basen zu Salzen, deren Sättigungsverhältniss 1 : 2 ist; sie ist aber eine schwache Säure, so dass sie von allen stärkern Säuren ausgetrieben werden kann; dagegen zerlegt sie die kohlen-sauren Salze. Die schwefligsauren Salze der Alkalien wirken ähnlich reducirend wie die freie schweflige Säure, indem sie leicht zu schwefelsauren Salzen oxydirt werden. Die wässerige schweflige Säure löst solche Metalle, die das Wasser nicht zersetzen, als schwefligsaure Metalloxyde unter Bildung von Schwefel-metall auf; mit wasserzersetzenden Metallen giebt sie schwefligsaures und unterschwefligsaures Metalloxyd, weil der Wasserstoff im status nascendi schweflige Säure in Wasser und Schwefelwasserstoff verwandelt, dieser aber mit einer andern Portion schwefliger Säure in Wasser und Schwefel zerfällt, wovon letzterer sich mit schwefligsaurem zu unterschwefligsaurem Metalloxyd verbindet. — Freie schweflige Säure erkennt man am Geruch; gebundene ebenso, indem man sie aus dem trockenen Salze durch Schwefelsäure frei macht. Sehr geringe Mengen aber findet man durch Zusatz von Salzsäure, Zinnchlorür und Kupfervitriollösung beim Erwärmen durch die Entstehung braunen Schwefelkupfers.

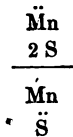
Reines schwefligsaures Gas stellt man dadurch dar, dass man Kupferdrehspäne mit Schwefelsäurehydrat erhitzt und das Gas durch eine Waschflasche leitet. Im Rückstande bleibt neben schwefelsaurem Kupferoxyd stets etwas Schwefelkupfer.



Ebenso rein gewinnt man es durch Glühen eines innigen Gemenges von Kupferoxyd und Schwefel.



Unreines Gas kann man durch Verbrennen des Schwefels oder Rösten von Schwefelmetallen erhalten. Es enthält atmosphärische Luft. Solches, das kohlen-saures Gas enthält, wird durch Kochen von Schwefelsäurehydrat mit Kohle oder Holzspänen bereitet. Auch dadurch, dass man ein inniges Gemenge von Braunstein und Schwefel erhitzt.



Gebrauch. Zum Bleichen der Seide und Wolle, der Federn und Badeschwämme, der Korb- und Strohwaaren; zum Schwefeln der Weinfässer, zum Gasbad bei Hautkrankheiten, zur Fabrikation des Schwefelsäurehydrats, der schwefligsauren Salze, als Reductionsmittel u. s. w.

2. Die Unterschweifelsäure,  $\ddot{\text{S}}$ , ist im wasserhaltigen Zustande eine farblose, stark saure Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,3, die aus der Luft Sauerstoff anzieht und Schwefelsäurehydrat wird, beim Erhitzen in schweflige Säure und Schwefelsäurehydrat zerfällt, mit Basen krystallisirbare Salze giebt, die ebenfalls durch Glühen schweflige Säure entwickeln und schwefelsaure Salze hinterlassen. Entsteht bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Mangansuperoxyd in der Kälte; in der Hitze entsteht dadurch schwefelsaures Manganoxydul. Man zersetzt das unterschweifelsaure Manganoxydul durch Schwefelbaryum, die unterschweifelsaure Baryterde durch Schwefelsäurehydrat und dampft unter der Luftpumpe ein.

3. Die unterschweiflige Säure,  $\ddot{\text{S}}$ , ist wegen ihrer Zersetzbarkeit in schweflige Säure und Schwefel nicht zu isoliren; sie hat daher nur in Salzen Beständigkeit. Die wässrige Auflösung dieser Salze mit Salzsäure versetzt, trübt sich durch ausgeschiedenen Schwefel, indem schweflige Säure sich entwickelt und keine Schwefelsäure im Rückstande nachweisbar ist; gegen die übrigen Reagenzien verhalten sie sich wie die trithionsauren. Die unterschweiflige Säure entsteht beim Auflösen wasserzersetzender Metalle in wässriger schwefliger Säure; beim Kochen von Lösungen schwefligsaurer Alkalien mit Schwefel, beim Lösen von Schwefel in kaustischen Alkalien oder gelindem Schmelzen von Schwefel mit kohlen-saurem Alkali (neben Schwefelmetall); durch frei-

willige Oxydation der Auflösung eines Schwefelalkalimetalls an der Luft; durch Einleiten von schwefeliger Säure in eine solche Auflösung. Ist ein Bestandtheil des zur Auflösung von Chlor-, Brom-, Jodsilber und Chlorgold dienenden unterschwefligsauren Natrons, von dem in der Daguerreotypie und Photographie Anwendung gemacht wird.

4. Die Trithionsäure,  $S^3O_5$ , ist im wasserhaltigen Zustande eine farblose, saure und bitterlich herbe schmeckende Flüssigkeit, die schon beim gelinden Erwärmen sich in schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel zersetzt. Mit Kupfervitriollösung giebt sie beim Erhitzen sogleich Schwefelkupfer, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul sogleich schwarzes Schwefelquecksilber; mit Kali gekocht und mit Bleizucker versetzt entsteht ein weisser Niederschlag. Sie entsteht durch Einwirkung von schwefeliger Säure auf unterschwefligsaures Kali bei höchstens  $+ 30^\circ C$ . unter Abscheidung von Schwefel. Durch Zersetzung des Kalisalzes mittelst Kieselflussssäure erhält man die freie Säure.

5. Die Tetrathionsäure,  $S^4O_5$ , ist im wasserhaltigen Zustande flüssig, farblos, sehr sauer, kann in verdünnter Auflösung gekocht werden, zersetzt sich aber in concentrirter wie die Trithionsäure. Mit Kupfervitriollösung erhitzt giebt sie allmählig einen braunen Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben, beim Erhitzen allmählig schwarz werdenden; mit Kali gekocht und mit Bleizucker versetzt entsteht ein schwarzer Niederschlag. Bildet sich durch Zersetzung von unterschwefligsaurem Bleioxydul durch Jod, wobei nach einigen Tagen eine Lösung von tetrathionsaurem Bleioxydul entsteht, die man durch Schwefelsäure zersetzt. Entsteht auch neben Trithionsäure bei der Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaures Natron (Daguerreotypie).

6. Die Pentathionsäure,  $S^5O_5$ , also polymerisch mit unterschwefeliger Säure, ist eine farblose, stark bitterlich saure Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 1,6, die durch Erhitzung im concentrirteren Zustande sich in Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelsäurehydrat und Schwefel zersetzt, gegen die angegebenen Reagenzien sich wie Tetrathionsäure verhält, mit Ammoniak und ammoniakalischer Silberlösung aber sich braun und endlich schwarz färbt, was Trithion- und Tetrathionsäure nicht thun. Entsteht durch die gegenseitige Einwirkung von schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff. Man entfernt durch kohlelsauren Baryt etwas Schwefelsäure und den Schwefel (mechanisch), filtrirt und dampft ein.

7. Die Schwefelsäure,  $S_6$ , ist eine weisse, asbestähnlich weiche krystallinische Masse vom specifischen Gewichte 1,97, schmilzt bei  $+ 25^\circ C$ . und siedet nur wenige Grade über  $+ 30^\circ C$ . Zerfliesst mit Schwefel zu blauen, grünen oder braunen Körpern und zerfällt in starker Rothgluth in schweflige Säure und Sauerstoff. Giebt an feuchter Luft durch Hydratbildung einen dichten weissen Rauch, verbindet sich mit Wasser unter heftigem Zischen und mit starken Basen unter Ergluthen. Erzeugt mit Wasser verschiedene Hydrate, die sämmtlich farb- und geruchlose, stark saure und Lackmuspapier röthende, wasseranziehende Flüssigkeiten sind:  $H_2S_6$ , mit 10 pct. Wasser, krystallisirt noch über  $0^\circ C$ ., raucht und zerfliesst ölig an der Luft, zerfällt durch Erwärmung in wasserfreie Säure, welche abdestillirt (Darstellung der wasserfreien Schwefelsäure) und das nächste Hydrat, das übrig bleibt; ist ein Gemengtheil

der rauchenden oder nordhäuser Schwefelsäure;  $\text{H}_2\text{S}$ , mit 18,4 pct. Wasser, ölig flüssig, vom specifischen Gewichte 1,84, bei  $-25^\circ\text{C}$ . erstarrend und bei  $+326^\circ\text{C}$ . siedend; ist das englische Vitriöl oder die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels, vermischt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung und Verdichtung zu den nächsten beiden Hydraten;  $\text{H}_2\text{S}$  mit 31 pct. Wasser, vom specifischen Gewichte 1,78, bei  $+8^\circ\text{C}$ . krystallisirend und bei  $+224^\circ\text{C}$ . unter Abgabe von Wasserdämpfen und mit steigender Temperatur siedend, bis  $\text{H}_2\text{S}$  zurückbleibt;  $\text{H}_2\text{S}$  mit 40 pct. Wasser, dem specifischen Gewichte 1,63, bei  $+171^\circ\text{C}$ . ebenso wie voriges siedend; lässt sich ohne weitere Verdichtung mit Wasser vermischen und zieht auch noch welches aus der Luft an, was bei grosser Feuchtigkeit allmählig bis zum 10fachen seines Gewichts steigen kann. Daher benutzt man auch das gewöhnliche Schwefelsäurehydrat  $\text{H}_2\text{S}$  zum Entwässern der Gase und zum Concentriren des Salpetersäurehydrats. Durch die Verwandtschaft zum Wasser erklären sich zugleich die entmischenden Wirkungen des Schwefelsäurehydrats auf organische Körper, wobei in der Hitze aber auch das Hydrat selbst unter Bildung von schwefliger und Kohlensäure zersetzt wird. Merkwürdig sind auch die katalytischen Wirkungen, welche das mehr oder weniger verdünnte Hydrat in höherer Temperatur auf gewisse organische Verbindungen äussert (ölbildendes Gas, Stärke-zucker). Auf den lebenden Organismus wirkt daher stärkere Schwefelsäure höchst nachtheilig; die stärkeren Hydrate erzeugen schon auf der äussern Haut schmerzhaftige Brandblasen. Die wasserzersetzenden Metalle werden von stark verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, die das Wasser nicht zersetzenden aber erst von stärkerer, erhitzter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure aufgelöst.

Die Schwefelsäure ist bei der Luftwärme die stärkste aller Säuren und wird daher zum Freimachen anderer Säuren aus deren Salzen benutzt. Sie giebt mit Basen neutrale, saure und basische Salze; das Sättigungsverhältniss derselben ist 1 : 3. Auf freie Schwefelsäure oder in löslichen Salzen vorhandene reagirt man mit Chlorbaryum oder salpetersaurer Baryterde; ein in verdünnter Auflösung entstehender, in Salz- oder Salpetersäure unlöslicher weisser Niederschlag (schwefelsaure Baryterde) zeigt ihre Anwesenheit an. Unlösliche Verbindungen zersetzt man zuvor durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, Ausziehen mit Wasser und Uebersättigen mit Salz- oder Salpetersäure.

Die Schwefelsäure findet sich in vielen schwefelsauren Salzen des Mineralreichs; sie kommt aber auch bisweilen im freien Zustande vor, wie in mehreren Quellen, die an thätigen Vulkanen entspringen (z. B. am Vulkan von Ruiz in der nördlichen Cordillere Südamerikas eine Quelle von  $+70^\circ\text{C}$ . mit  $\frac{1}{2}$  pct. Schwefelsäure). Es erklärt sich die Bildung dieser freien Schwefelsäure aus dem Zusammenkommen von Schwefelwasserstoff und atmosphärischer Luft in porösen Gesteinen von etwa  $+80$  bis  $90^\circ\text{C}$ .

Die Schwefelsäure entsteht ausserdem im wasserfreien Zustande, wenn schweflige Säure und Sauerstoff mit erhitztem Platin zusammenkommen; im chemisch gebundenen aber, wenn Schwefelmetalle unter Luftzutritt geröstet werden, oder durch oxydirende Mittel Salpetersäure, Chlor, Salpeter oxydirt, oder wenn man Schwefel mit starken Basen glüht oder verbrennt. Wasserhaltig erzeugt sie sich durch die Einwirkung von schwefliger Säure und Luft unter Zutritt von Wasserdämpfen, durch die Oxydation von Schwefel, Schwefelwas-

serstoff oder schwefliger Säure durch Salpetersäure, Chlor u. s. w. in Gegenwart von Wasser.

Die im Handel zu findenden Schwefelsäuren sind das englische Vitriolöl und das rauchende oder die nordhäuser Schwefelsäure.

Die englische Schwefelsäure oder das zweite Schwefelsäurehydrat,  $H_2SO_4$ , wird dadurch im Grossen fabricirt, dass man durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Schwefelkies dargestellte schweflige Säure mit Salpetersäurehydrat oder Stickstoffoxyd, atmosphärischer Luft und Wasserdämpfen in Berührung bringt. Die schweflige Säure oxydirt sich in Gegenwart der Wasserdämpfe auf Kosten des Salpetersäurehydrats zu Schwefelsäurehydrat, jenes wird dadurch salpetersaure salpetrige Säure, die mit den Wasserdämpfen in Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxyd zerfällt, dieses verwandelt sich an der Luft wieder in salpetersaure salpetrige Säure, welche durch das Wasser ebenso wieder zersetzt wird, und so kann man durch diese beständige Regenerirung des Salpetersäurehydrats eine grosse Menge schwefliger Säure durch eine ursprünglich sehr kleine Menge Salpetersäurehydrats oxydiren, wobei eigentlich nur der Sauerstoff der Luft und Wasser verbraucht werden. Ist nicht Luft in hinreichender Menge vorhanden: so kann sich das Stickstoffoxyd nicht oxydiren und ist für den Process verloren, und fehlt es an Wasser: so wird die salpetersaure salpetrige Säure nicht zersetzt, vereinigt sich mit dem bereits erzeugten Schwefelsäurehydrat und giebt die bei der salpetrigen Säure erwähnte krystallinische Verbindung, die sich der erzeugten Schwefelsäure beimischt, bei nachherigem Zutritt von Wasser zwar zersetzt wird, aber Salpetersäurehydrat in der Schwefelsäure zurücklässt. Nur wenn alle Materialien gleichzeitig in genügender Menge da sind, erzeugt sich die krystallinische Doppelsäure nicht und tritt die Stickstoffverbindung, wenn das letzte Quantum schwefliger Säure in Schwefelsäurehydrat verwandelt worden ist, als salpetersaure salpetrige Säure hervor.

Den eben erläuterten Process führt man fabrikmässig auf folgende Weise aus. In einem steinernen Verbrennungssofen wird der Schwefel oder Schwefelkies entzündet und unter beständig hinzuströmender Luft verbrannt; zu der erzeugten schwefligen Säure lässt man in einer Bleikammer dampfförmiges oder flüssiges Salpetersäurehydrat hinzutreten, indem man durch zugeblasenen Wasserdampf vollständige Mischung der verschiedenen Luftarten zu bewirken sucht. Das sich bildende Schwefelsäurehydrat fällt im verdünnten Zustande auf den Boden der Kammer nieder, während die übrigen Gase ihren Weg durch die Kammer oder mehrere aneinanderstossende nehmen, und auf diesem, beständig durch Wasserdampfströme unterbrochen, die Schwefelsäureerzeugung fortsetzen. Die letzten Kammern sind die kleinsten und werden nicht mit Wasserdämpfen versehen, weil sie nur zur vollständigen Condensation alles flüssig Mitgerissenen dienen. Entweder lässt man nun aus diesen die Ueberreste der Luft (hauptsächlich Stickstoff) und die zur Oxydation der schwefligen Säure verwendete salpetersaure salpetrige Säure durch einen Schornstein (der zugleich den Zug der Gase durch die Kammern vermittelt) ins Freie gelangen, oder man führt sie noch durch eine mit Kokes gefüllte schmale und hohe Bleikammer, in der man beständig stärkeres Schwefelsäurehydrat herabträufeln lässt, um dadurch die salpetersaure salpetrige Säure zu fesseln.

Das Mengen der schwefligen Säure mit Salpetersäure geschieht auf verschiedene Arten. Früher mengte man den zu verbrennenden Schwefel auf dem

Heerde des VerbrennungsOfens mit einer geringen Menge Salpeter oder salpetersauren Natrons, wodurch schwefelsaures Kali oder Natron entstand und Stickstoffoxyd zugleich mit schwefliger Säure und Luft in die Kammer gelangte. Wegen der ungleichförmigen Mengung ersetzte man dieses Verfahren durch Einstellen von eisernen mit salpetersaurem Natron und Schwefelsäurehydrat gefüllten Schalen in den brennenden Schwefel, um auf diese Weise im VerbrennungsOfen die schweflige Säure und die Luft mit Dämpfen von Salpetersäurehydrat zu mengen. In neuester Zeit nimmt man das Zubringen der Salpetersäure erst in den Kammern vor, wodurch man vortheilhafter hinsichtlich des Salpeterverbrauchs verfährt, eine vollständigere Mengung erhält und auch die Ofenröhren mehr schont. Man lässt nämlich das Gemenge von schwefliger Säure und Luft eine kleine Bleikammer passiren, in der beständig die in der letzten Kokeskammer gebrauchte, salpetrige und Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure dem Gasstrome entgegenfließt. Dadurch wird schon etwas schweflige Säure oxydirt und Stickstoffoxyd erzeugt, das in einer zweiten kleinen Kammer mit Wasserdämpfen, schwefliger Säure und Luft in Berührung kommt. Erst in der dritten Kammer begegnet flüssiges Salpetersäurehydrat den Dämpfen kaskadenartig und liefert, von ihnen zersetzt, die Hauptmenge der zur fernern Oxydation nöthigen salpetersauren salpetrigen Säure. Hiermit gemengt begeben sich die Gase in die Hauptkammer, in der unter vielfältigem Zutritt von Wasserdampf der Hauptact des Processes verläuft. Von da ab findet nur noch die schon oben erwähnte Condensation alles Nutzbaren statt.

Das flüssige Product aller Kammern sammelt sich, da die Böden sämtlicher Kammern durch Heber mit einander communiciren, in der Hauptkammer, als der am tiefsten liegenden, auf welche Weise auch der ungleiche Gehalt dieser Producte, der einen an Salpetersäure, der andern an schwefliger Säure sich durch Zersetzung noch bestmöglichst ausgleicht. Ausserdem controllirt man beständig durch Aräometer, die durch communicirende Röhren in der Flüssigkeit der Kammern schwimmen, das specifische Gewicht der rohen Säure (Lutter), das nicht unter 1,35 und nicht über 1,5 sein darf, weil in jenem Falle zu viel schweflige, in diesem zu viel salpetersaure salpetrige Säure absorbirt werden würde, und regulirt danach die Zulassung des Wasserdampfes.

Die rohe Säure enthält schwefelsaures Kali oder Natron, das mechanisch aus dem VerbrennungsOfen mitgerissen wurde, schwefelsaures Eisen-, Zink- und Kupferoxyd, mechanisch übergeführt aus verbrennenden Kiesen, die oft Blende und Kupferkies enthalten, schwefelsaures Bleioxydul, das sich durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure auf das Metall der Kammern unter Zutritt der Schwefelsäure erzeugt, Salpetersäurehydrat und salpetersaure salpetrige Säure, Salzsäure aus unreinem Salpeter, suspendirtes Schwefelarsenik, wenn der angewandte Schwefel oder Schwefelkies (besonders bei letzterem) Arsenik enthielt und aufgelöstes Selen, wenn in diesen Materialien Selen vorkam.

Man schreitet nun zur Concentration der rohen Säure in flachen Bleipfannen, indem man derselben zur Zerstörung der Salpeter- und salpetersauren salpetrigen Säure (wodurch die Pfannen stark angegriffen werden) eine geringe Menge ( $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{2}$  pct.) schwefelsaures Ammoniumoxyd zusetzt, wodurch Stickstoffoxydul oder Stickstoff verflüchtigt werden. Zugleich wird die Salzsäure ausgetrieben, das suspendirte Schwefelarsenik aber in arsenige Säure verwandelt und aufgelöst. Die rohe Säure wird in den Bleipfannen auf höchstens 1,7 gebracht.

Die Entfernung der arsenigen Säure geschieht nach dem Ablassen in bleierne Behälter, in denen man gepulvertes Schwefelbaryum zumischt, wodurch Schwefelarsenik zugleich mit Schwefelkupfer und schwefelsaurer Baryterde gefällt werden.

Nach dem Absetzen des Niederschlags bringt man die geklärte Säure auf eine Platinblase oder in Glasretorten, um die Concentration zu vollenden. Es ist dies geschehen, wenn eine erkaltete Probe das specifische Gewicht 1,83 bis 1,84 zeigt.

Die im Handel vorkommende englische Schwefelsäure ist oft von zufällig hineingefallenem organischem Staub bräunlich gefärbt und gewöhnlich wasserhaltiger, als das zweite Hydrat. Durch Erhitzen bis zum Siedepunkte ( $+326^{\circ}\text{C.}$ ) kann Färbung (indem etwas Kohlensäure und schweflige Säure gebildet wird) und überschüssiges Wasser (zugleich mit etwas Schwefelsäure) vertrieben werden.

Die übrigen fremdartigen Beimengungen erfährt man auf folgende Weise. Durch Abdampfung einiger Tropfen auf Platinblech geben sich durch den bleibenden Rückstand schwefelsaure Salze zu erkennen. Beim starken Verdünnen mit Wasser wird durch eintretende weissliche Trübung schwefelsaures Bleioxydul und durch in der Ruhe sich ablagernde rothe Flocken, die mit fauligem Rettiggeruch verbrennen, Selen angekündigt. Jodkaliumkleister zeigt durch Bläuung salpetrige, schwefelsaures Eisenoxydul durch Röthung Salpetersäure an. Uebersättigung mit Schwefelwasserstoffgas (wenn Stickstoffsäuren abwesend oder vorher durch Aufkochen mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd zerstört worden waren) fällt Schwefelarsenik als gelbliche (Kupfer als bräunliche) Trübung.

Soll eine ganz reine Säure gewonnen werden, dann muss man zuvor Stickstoffsäuren und arsenige Säure durch Chlorbaryum entfernen, und die geklärte Säure der Destillation unterwerfen. Es geschieht dies in Glasretorten, die man des beim Kochen stattfindenden Stossens wegen nur von den Seiten erwärmen darf. Das zuerst Uebergangene wird bei Seite gestellt und in der Retorte ein kleiner Rückstand gelassen.

Das nordhäuser oder rauchende Vitriolöl wird durch Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyds oder sauren schwefelsauren Natrons in der Hitze dargestellt.

Das schwefelsaure Eisenoxyd ist in den Mutterlaugen des Eisenvitriols enthalten; es entsteht dadurch, dass das schwefelsaure Eisenoxydul lange Zeit hindurch mit der Luft in Berührung kam. Wo man Schwefel aus Schwefelkies

gewinnt, da wird der Rückstand, die Schwefelbrände, Fe, zuerst durch freiwillige Oxydation an der Luft auf Eisenvitriol benutzt, und wenn der Ertrag nicht mehr genügend ist, der Rest auf Halden gestürzt. Solche Halden geben durch das Regenwasser nach längerer Zeit Laugen, die fast nur schwefelsaures Eisenoxyd enthalten und daher zur Bereitung des rauchenden Vitriolöls angewandt werden. Man dampft das aufgelöste schwefelsaure Eisenoxyd so lange in Bleipfannen ein, bis es nach dem Ausschöpfen und Erkalten erstarrt, schlägt die harte Masse in Stücke und erhitzt sie in einem warmen Luftstrom, um den grössten Theil des gebundenen Wassers auszutreiben, worauf sie der Destillation aus irdenen Retorten, die in einem Galeerenofen liegen, in gläserne Vorlagen bei dunkler Glühhitze unterworfen wird. Der Rückstand in den Retorten ist rothes, noch etwas Schwefelsäure enthaltendes Eisenoxyd (Caput mortuum, Colcothar). Die gewonnene Säure ist um so rauchender, je weniger Wasser das schwefelsaure Eisenoxyd enthielt, aber sie ist dann nicht frei von

schwefliger Säure, wenn dem Material Eisenoxydul beigemischt war, oder die Hitze bei der Destillation zu hoch stieg.

Da der Preis der rauchenden Schwefelsäure den der englischen bedeutend übertrifft: so bereitet man an einigen Orten auch jene aus dieser. Man stellt nämlich zuerst aus englischer Schwefelsäure und Eisenoxyd oder aus jener und schwefelsaurem Natron durch Abdampfen in gusseisernen Kesseln ein wenig wasserhaltiges schwefelsaures Eisenoxyd oder zweifach-schwefelsaures Natron dar und destillirt diese Salze, indem man die übergehenden Dämpfe von etwas englischer Schwefelsäure aufsaugen lässt.

Die rauchende Schwefelsäure ist eine meist bräunlich gefärbte ölige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,85, stösst an der Luft einen schwachen weisslichen Rauch aus und ist eine Auflösung des 1sten Hydrats der Schwefelsäure im 2ten. Beim Mischen mit Wasser verursacht jeder Tropfen ein Zischen. Sie enthält meist schweflige Säure, wesshalb auch die mit Wasser verdünnte Säure durch reines Zink ein mit Schwefelwasserstoff verunreinigtes Wasserstoffgas entwickelt.

Die gewöhnliche Schwefelsäure erleidet in der Chemie und Technik so mannigfaltige Anwendungen, dass ihre Fabrikation den Mittelpunkt einer jeden chemischen Fabrik ausmacht. Sie dient zur Darstellung der Salpetersäure, Salzsäure, Kohlensäure, des Chlors, des schwefelsauren Natrons aus Kochsalz bei der Sodafabrikation und sehr vieler andern im Grossen wie im Kleinen dargestellten Präparate.

Verbindungen des Schwefels mit dem Wasserstoffe. Es giebt deren zwei: das Wasserstoffsulfid oder Schwefelwasserstoffgas und das Wasserstoffsupersulfid oder der flüssige Schwefelwasserstoff.

1. Das Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoffgas, Hydrothiongas),  $H_2$ , ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes coërcibeles Gas vom specifischen Gewichte 1,19.

$$\begin{array}{r} 2 \text{ Volume Wasserstoffgas} = 2 \times 0,069 = 0,138 \\ 1 \text{ Volum Schwefeldampf} \qquad \qquad \qquad = 2,200 \\ \hline 2,338 \end{array}$$

$\frac{2,338}{2} = 1,169 =$  annäherungsweise dem specifischen Gewichte des Schwefelwasserstoffgases; sein Verdichtungsquotient ist daher  $= \frac{2}{3}$ .

Beim Einathmen wirkt es tödtlich. Unter einem Drucke von 10 Atmosphären bei  $0^\circ C$ . wird es eine farblose Flüssigkeit, die in einem Bade von fester Kohlensäure und Aether unter der Luftpumpe zur weissen krystallinischen Masse erstarrt. In Berührung mit der Luft entzündet sich das Gas schon unter der Glühhitze und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. Mit  $1\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas gemengt und entzündet explodirt es heftig.

$$\begin{array}{r} 2 \text{ Vol. Schwefelwasserstoff} = 2 \text{ Vol. Wasserstoffgas} \\ \text{und } 1 \text{ „ Schwefeldampf,} \\ \text{dazu } 3 \text{ „ Sauerstoffgas} \\ \hline \text{geben } 2 \text{ „ Wasserdampf} \\ 2 \text{ „ schwefligs. Gas.} \end{array}$$

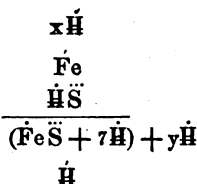
Bei ungenügendem Luftzutritte verbrennt der Schwefel nicht vollständig, sondern setzt sich in den Krystallen des  $S_8$  ab (Vorkommen des Schwefels,



an thätigen Vulkanen). Das Gas röthet feuchtes Lackmuspapier schwach. Es wird sehr leicht zersetzt, durch Glühhitze zerfällt es in Schwefel und Wasserstoff; auch schon durch die Luft und durch alle Körper, die leicht Sauerstoff abgeben, wie salpetrige und Salpetersäure, unterchlorige Säure und die Salze derselben, Chromsäure, Braunstein u. s. w. in Wasser und Schwefel; daher gehört es zu den Reductionsmitteln. Dann wird es auch durch die wasserstoffbindenden Salzbildner Chlor, Brom und Jod unter Schwefelabscheidung zerstört; durch schweflige Säure, indem Pentathionsäure entsteht. Dagegen zersetzen es mehrere Metalle, z. B. Kalium, Silber und Kupfer, indem sie sich mit dem Schwefel verbinden und Wasserstoff frei machen. Metalloxyde zersetzen den Schwefelwasserstoff durch doppelte Wahlverwandschaft: es entsteht Wasser und Schwefelmetall. Die in Wasser löslichen Metalloxyde (die stärksten Basen) lösen ihn mit dieser Zersetzung auf; aber das entstehende Schwefelmetall bindet zugleich ein Mischungsgewicht Schwefelwasserstoff und giebt damit ein Schwefelsalz. Die meisten in Wasser unlöslichen schwermetallischen Oxyde zersetzen sich damit bald bei der Luftwärme, bald in höherer Temperatur zu Schwefelmetall und Wasser; es geschieht dies auch bei den Sauerstoff- und Haloidsalzen der das Wasser nicht zersetzenden Metalle, und zwar bei löslichen und unlöslichen. Desshalb gebraucht man in der analytischen Chemie das Schwefelwasserstoffgas zum Fällen solcher Metalle aus ihren Auflösungen und Trennung derselben von den das Wasser zersetzenden Metallen. Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa  $2\frac{1}{2}$  Volume des Gases auf, Alkohol sogar 6 Volume; erstere Auflösung, das Schwefelwasserstoffwasser, wird sehr häufig bei der chemischen Analyse anstatt des Gases gebraucht, man muss es aber mittelst völlig luftfreien Wassers darstellen und sorgfältig vor der Luft verschliessen, weil es sich sonst leicht unter Absatz weissen, wasserstoffhaltigen Schwefels zersetzt.

Das Schwefelwasserstoffgas entwickelt sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Körper, quillt aus vulkanischem Boden mit Wasserdämpfen und kommt aufgelöst in den sogenannten hepatischen Quellen vor, in denen es die Veranlassung zum Absatz des Badschwefels giebt.

Man stellt es dar durch Zusammenbringen von Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäurehydrat.



2. Das Wasserstoffsupersulfid,  $\text{H}_2\text{S}_2$ , ist eine gelbliche ölige Flüssigkeit von höchst widrigem, Augen und Nase reizendem Geruche, in Wasser unauf löslich und hinsichtlich seiner Zersetzbarkeit und mancher seiner Wirkungen dem Wasserstoffsuperoxyd ähnlich. Wie dieses macht es auf der Haut einen weissen Fleck, wird es durch einen Zusatz von Salzsäure beständiger, und zerfällt es schon für sich allein und augenblicklich durch Berührung mit pulverförmigen Körpern, indem es z. B. mit Silberoxyd sich unter Feuererscheinung zersetzt. Bei seiner freiwilligen Zersetzung hinterlässt es lange

Zeit klebrig und übelriechend bleibenden Schwefel. Es entsteht, aber mit überschüssig eingemengtem Schwefel, wenn man die Auflösung einer höhern Schwefelungsstufe des Kaliums lauwarm in überschüssige verdünnte Salzsäure giesst.

Verbindung des Schwefels mit dem Stickstoffe.

Der Schwefelstickstoff,  $\ddot{N}$ , ist ein fester, gelber, zweigliedrig krystallisirender, geruchloser Körper, der in Wasser unlöslich, in warmem Schwefelkohlenstoff aber löslich und daraus krystallisirbar ist. Zersetzt sich leicht durch Erhitzung, Reiben und Stoss unter Explosion und entsteht neben Salmiak, wenn man Chlorschwefel und Ammoniakgas auf einander wirken lässt.

Verbindung des Schwefels mit dem Kohlenstoffe.

Das Kohlenstoffsulfid (Schwefelkohlenstoff),  $\ddot{C}$ , ist eine farblose, nach faulen Rüben riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,3; nicht mischbar mit Wasser, leicht aber mit Aether und Alkohol. Es erstarrt nicht in den tiefsten Temperaturgraden, siedet schon bei  $+ 48^{\circ}$  C. und entzündet sich seiner Flüchtigkeit wegen schon in einer ansehnlichen Ferne von einem brennenden Körper, wobei es mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Kohlensäure verbrennt. Es löst Schwefel, Phosphor, Kautschuk auf, wird durch Chlor und glühende Metalle zersetzt, giebt mit den Schwefelverbindungen der Leichtmetalle leicht zersetzbare kohlenstoffige Schwefelsalze und daher mit den Alkalien dasselbe neben kohlenstoffsaurem Salz.

Man stellt das Kohlenstoffsulfid durch Ueberleiten von Schwefeldampf über stark glühende Kohlen und gute Abkühlung des sehr flüchtigen Products dar.

Es wird als Auflösungsmittel des Schwefels bei der Analyse von Schwefelgemengen (Schießpulver), und zum Vulkanisiren des Kautschuks gebraucht.

Das Selen. *Selenium*. Se. 490,38.

Vorkommen. Kommt nur im Mineralreich, hauptsächlich in Selenmetallen, die sehr selten und unter denen noch das Selenblei das häufigste ist, vor; findet sich auch bisweilen im Schwefelkies und als Schwefelselen im vulkanischen Schwefel.

Eigenschaften. Es sind zwei allotropische Zustände des Selens bekannt,  $^a$  und  $^b$  Selen. Das  $^a$  Selen bildet sehr kleine Krystalle von der Form des  $^a$  Schwefels, hat dunkel bleigraue Farbe, das specifische Gewicht 4,8 und schmilzt ohne vorhergehende Erweichung bei  $+ 217^{\circ}$  C.; lässt man es dann langsam abkühlen, so bleibt es flüssig, wird endlich weich und bei  $+ 50^{\circ}$  C. hart. Es ist nun in  $^b$  Selen verwandelt.

Das  $^b$  Selen ist eine bräunlichschwarze, halbmatt glänzende, amorphe Masse von muschligem Bruch und vom specifischen Gewicht 4,3, hat eine grössere specifische Wärme als  $^a$  Selen, beginnt bei  $+ 50^{\circ}$  C. zu erweichen, lässt sich in dünne Fäden ziehen, wird bei steigender Temperatur immer dünnflüssiger und wandelt sich, wenn man es einige Zeitlang auf einem zwischen  $+ 125$  und  $+ 180^{\circ}$  C. liegenden Wärmegrade erhält, unter plötzlicher Temperaturerhöhung in bleigraues, krystallinisch-körniges  $^a$  Selen um. Das Selen siedet noch unter der Glühhitze, giebt einen dunkelgelben Dampf, der sich in kalter Luft zu einem rothen Rauche verdichtet. An der Luft stark erhitzt verbrennt es mit röthlichblauer Flamme und unter Verbreitung eines

starken Geruchs nach faulem Rettig zu seleniger Säure. Es löst sich in Schwefelsäurehydrat, besser noch in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe und wird durch Verdünnung als rothes <sup>b</sup>Selen gefällt. Es giebt Verbindungen, die den analogen des Schwefels isomorph sind.

Das Selen wird dadurch aus Selenmetallen abgeschieden, dass man dieselben fein gepulvert mit kohlen-saurem Kali und Kohle innig gemengt, glüht, wodurch Selenkalium und Metall entsteht, die geglühte Masse in heissem Wasser unter Luftabschluss auflöst und dann die braunrothe Flüssigkeit in einem flachen Gefässe der Luft aussetzt, wodurch sich das Selen als <sup>a</sup>Selen krystallinisch absetzt.

Die selenige Säure,  $\ddot{\text{Se}}$ , krystallisirt im wasserfreien Zustande in farblosen Nadeln, die geruchlos, leicht auflöslich und flüchtig sind und einen gelben Dampf geben, mit Wassergehalt bildet sie grosse farblose Säulen, die in höherer Temperatur das Wasser verlieren und dann sublimirt werden, wobei sie jedoch dasselbe wieder binden, wenn es nicht von einem andern Körper absorbirt worden war. Die selenige Säure wird durch Kochen mit wässriger schwefliger Säure zu <sup>b</sup>Selen in rothen Flecken reducirt, ebenso reduciren sich ihre Salze durch Erhitzen mit schwefligsauren Salzen und Salzsäure. Sie entsteht durch Auflösen des Selen in heisser Salpetersäure.

Die Selensäure,  $\ddot{\text{Se}}$ , ist nur als scharfsaure, wasserhaltige Flüssigkeit bekannt, die beim stärkeren Concentriren in selenige Säure und Sauerstoffgas zerfällt. Wird nicht von schwefliger Säure reducirt, wohl aber durch Kochen mit Salzsäure in selenige Säure verwandelt. Dasselbe geschieht mit den Salzen der Selensäure, unter denen das Barytsalz (das sich durch Wasserstoff zu Selenbaryum reduciren lässt) dem entsprechenden schwefelsauren Salz ähnlich ist. Die Selensäure bildet sich, wenn man Selen oder selenige Säure in Gegenwart von Wasser mit Chlor behandelt, oder Selen und Selenmetalle mit Salpeter schmilzt.

Das Schwefelselen,  $\ddot{\text{Se}}$ , ist ein röthlichgelber, beim Zusammen-trocknen rothwerdender Niederschlag, den man erhält, wenn eine Auflösung von seleniger Säure durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Es ist in wasserstoffschweifigem Schwefelammonium mit rother Farbe löslich.

Das Selen und seine Verbindungen sind bis jetzt ohne Anwendung.

### Der Phosphor. *Phosphorus*. P. 196,02.

Vorkommen. Hauptsächlich als Phosphorsäure in sehr vielen phosphorsäuren Salzen des Mineralreiches, die aus den verwitterten Gebirgsarten in die Pflanzen und aus diesen in den Thierkörper übergehen, in welchem die Knochen vorzüglich aus phosphorsaurer Kalkerde zusammengesetzt sind. Ausserdem findet sich Phosphoreisen bisweilen als Gemengtheil der meteorischen Eisenmassen.

Eigenschaften. Der Phosphor krystallisirt im Aechtflächner und Zwölf-flächner (durch Schmelzung und aus Auflösungen), ist gewöhnlich erbsengelb und durchscheinend, bei der Luftwärme von wachsartiger Consistenz, in der Kälte aber spröde und hat das specifische Gewicht 1,83. Er riecht an der Luft schwach knoblauchartig, nicht aber in sauerstofffreien Gasarten; leuchtet im Dunkeln an der Luft sowohl, als auch in sauerstofffreien Gasen, in letzteren

aber nur so lange, bis der eingeschlossene Raum mit Phosphordämpfen gesättigt ist. Im thierischen Organismus wirkt er sehr giftig. Der Luft ausgesetzt oxydirt er sich langsam zu wasserhaltiger phosphoriger Säure, indem er dabei einen im Dunkeln leuchtenden Rauch entwickelt; man bewahrt ihn deshalb und seiner Leichtentzündlichkeit wegen unter Wasser auf. Bei längerem Verweilen im Wasser, in dem er übrigens ganz unlöslich ist, wird er allmählig von aussen nach innen weiss und feinkörnig; im Sonnenlichte dagegen ziegelroth. Er schmilzt bei  $+ 44^{\circ}$  C., entzündet sich aber noch unter  $+ 60^{\circ}$  C., indem er mit stark leuchtender Flamme und weissem Rauche von Phosphorsäure verbrennt, wesshalb man ihn stets unter Wasserbedeckung schmelzen und, da er sich auch schon durch starkes Reiben entzündet, auch unter Wasser schneiden muss. Beim Mengen mit fremden Stoffen, was besonders bei solchen, die leicht Sauerstoff abgeben, sehr vorsichtig geschehen muss, pflegt man den Phosphor zuerst unter einer klebrigen Flüssigkeit zu schmelzen und dann mit derselben so lange zusammenzureiben, bis das Ganze erkaltet ist; dann erst kann man selbst sauerstoffentwickelnde Körper zusetzen. Wird der Phosphor in einer sauerstofffreien Atmosphäre etwa 8 Tage lang auf einer Temperatur von  $+ 240$  bis  $250^{\circ}$  C. erhalten, so ist er in eine feste, spröde, röthlich-schwarze undurchsichtige Masse von muschligem Bruche, Fettganz und dem specifischen Gewichte 2,1 verwandelt worden, die völlig luftbeständig ist, bei  $+ 260^{\circ}$  C. an der Luft sich entzündet, in sauerstofffreien Gasen erhitzt aber wieder in gewöhnlichen Phosphor übergeht und, wie dieser, auch bei  $+ 290^{\circ}$  C. siedet. Das specifische Gewicht des Phosphordampfes ist  $= 4,34$ ; in seinen gasförmigen Verbindungen dagegen nur halb so gross, nämlich 2,17. Der gewöhnliche Phosphor löst sich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen wenig, leicht aber in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Schwefelphosphor auf; der im Sonnenlicht roth gewordene, wie der durch lange Erhitzung erstarrte (amorphe) dagegen in allen jenen Auflösungsmitteln gar nicht, wesshalb man auch durch Schwefelkohlenstoff jenen von diesem trennen kann. Sehr reiner geschmolzener Phosphor wird durch Eingiessen in kaltes Wasser bisweilen schwarzbraun; dieser, der weisse und der gewöhnliche erbsengelbe werden durch Schmelzen unter einer mit Schwefelsäure versetzten Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali und starkes Schütteln farblos und durchsichtig und bleiben dann auch nach dem Erkalten flüssig, erstarren aber sofort, wenn man sie mit einem festen Körper berührt.

Zur Darstellung des Phosphors benutzt man Knochen, die entweder in einem Ofen weiss gebrannt und dann zwischen Quetschwalzen pulverisirt werden, oder solche, aus denen man zuvor den Knorpel durch Kochen in PAPIN'schen Töpfen als Leim ausgezogen hatte, oder das feine Pulver, welches beim Sieben der groben Knochenkohle abfällt, oder endlich den Niederschlag von phosphorsaurem Kalk- und Bittererde, den man erhält, wenn rohe Knochen bis zur völligen Erweichung mit Salzsäure behandelt und die saure Brühe mit rohem kohlen-sauren Ammoniak neutralisirt wird (wobei man Knochenknorpel zur Leimbereitung und Salmiaklösung als Nebenproducte gewinnt). Die Knochenerde, die hauptsächlich  $\text{Ca}^3\text{P}$  ist, hat man nun durch Schwefelsäurehydrat so zu zersetzen, dass noch immer etwas phosphorsaure Kalkerde in der Masse bleibt, weil, wenn man die Zersetzung vollständig bewerkstelligt, die abgeschiedene Phosphorsäure noch zu viel Wasser zurück-

hält, dadurch Veranlassung zur Bildung von Phosphorwasserstoffgas giebt und sich auch schon vor ihrer Reduction in zu grosser Menge verflüchtigt.

Zu diesem Zwecke bringt man zuerst 3 Gewichtstheile kochendes Wasser in ein bleiernes Gefäss, setzt diesem unter Umrühren 1 Gewichtstheil Schwefelsäurehydrat und dann  $1\frac{2}{3}$  Knochenmehl zu, worauf man das Gemenge unter fleissigem Umarbeiten längere Zeit mit einander in Berührung bringt. Dann lässt man den Bodensatz von Gyps sich ablagern, schöpft die klare saure Brühe ab, giebt den Gyps auf Leinwandfiltra und laugt ihn mit Wasser aus, wobei man die letzten Waschwasser zum Abwässern neuer Portionen des Niederschlags benutzt. Die saure Flüssigkeit wird hierauf in Bleipfannen concentrirt, dann in gusseisernen Kesseln vollends abgedampft,  $\frac{1}{4}$  der Masse feines Kohlenpulver darunter gerührt und nun bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt. Sodann füllt man die trockene krümeliche Masse so schnell als möglich in gut beschlagene Retorten von feuerfester Tiegelmasse, stellt diese neben einander in einen mit hohem Schornsteine versehenen Flammofen, versieht jede durch einen angekitteten Vorstoss mit einer kupfernen, äusserlich abgekühlten und mit Wasser gefüllten Vorlage und beginnt nun langsam zu feuern, verstärkt die Hitze allmählig in den ersten 12 Stunden und bringt sie dann zum Maximum, womit man etwa viermal so lange fortfährt. Die sich entwickelnden Gase: Kohlenoxyd, Wasserstoff und Phosphorwasserstoff gehen mit den Phosphordämpfen unter das Wasser der Vorlage, worin sich letztere verdichten, erstere aber durch eine an der Vorlage angebrachte Röhre entweichen. Die Vorlage muss einen gut schliessenden Deckel haben, den man öffnet, um von Zeit zu Zeit mit der Hand die Leitungsröhre unter Wasser reinigen zu können, damit sie sich durch den übergelassenen und erstarrenden Phosphor nicht verstopft.

Den rohen Phosphor bindet man in sämischgares Leder, schmilzt ihn darin unter warmem Wasser und presst ihn mittelst einer Handpresse durch. Zum Formen in dünne Cylinder oder Stangen wird er in einem zinnernen, in einem Wasserkasten stehenden Kessel unter Wasser umgeschmolzen, durch den am Boden befindlichen Hahn in eine horizontal liegende Glasröhre, deren hintere Hälfte in warmem, deren vordere aber in kaltem Wasser liegt, langsam ausfliessen gelassen, nach dem Erstarren mittelst der Hand aus der Glasröhre hervorgezogen und mit der Scheere zerschnitten.

Gebrauch. Zur Darstellung reiner Phosphorsäure, in grösster Menge aber zur Fabrikation der Zündwaaren und zur Bereitung der als Ratten- und Mäusegift angewandten Phosphorlatwerge. — Gewöhnliche Zündhölzchen fabricirt man aus dünnen, gleich langen Tannenholzstäbchen, die zwischen Leisten und Rahmen eingeschraubt in grösseren Quantitäten auf einmal zuerst in eine dünne Schicht flüssigen Schwefels und nach dem Erkalten in eine auf einer Steinplatte ausgewalzte sehr dünne Lage der weichen Zündmasse eingetaucht werden, worauf man sie in der warmen Luft einer Trockenstube vollkommen trocknet und dann verpackt. Hölzchen ohne Schwefel werden zuerst auf einer glühenden Platte an den Spitzen angebrannt, dann in eine dünne Schicht heisser Talgsäure und zuletzt in die Zündmasse getaucht. Die Zündmasse bereitet man jetzt gewöhnlich aus einer Lösung von Tischlerleim, unter der man den geschmolzenen Phosphor verreibt und dann als Zündkörper und Farbstoff zugleich braunes Bleisuperoxyd zusetzt. Wegen der Leichtentzündlichkeit derselben beim Erwärmen sowohl, als beim Reiben, erfordert die Fabrikation dieser Waaren grosse Vorsicht. — Phosphorlatwerge wird durch Zusammenreiben

von geröstetem und ungeröstetem Mehl mit warmem Wasser und flüssigem Phosphor bis zum Erkalten bereitet. Die Giftigkeit des Phosphors erheischt vorsichtige Anwendung dieses Präparates. Als Gegenmittel bei zufälligen Phosphorvergiftungen ist mit Erfolg ein Gemeng von verdünntem Chlorwasser mit gebrannter Magnesia angewandt worden.

Verbindungen des Phosphors mit dem Sauerstoffe. Es sind deren vier bekannt: das Phosphoroxyd, die unterphosphorige Säure, die phosphorige und die Phosphorsäure, die sich, mit Ausnahme der zweiten, auf directem Wege herstellen lassen.

1. Das Phosphoroxyd,  $P^2O$ , ist eine ziegelrothe feste Substanz ohne Geruch und Geschmack und in den Lösungsmitteln des Phosphors unlöslich. An feuchter Luft oxydirt sie sich langsam und zerfällt durch stärkeres Erhitzen in einer sauerstofffreien Gasart in abdestillirenden Phosphor und zurückbleibende Phosphorsäure. Daher entzündet sie sich auch durch Erhitzen an der Luft und verbrennt mit den Erscheinungen, die brennender Phosphor zeigt. Man erhält Phosphoroxyd, wenn man zu Phosphor, der unter Wasser flüssig gehalten wird, in einzelnen Blasen Sauerstoffgas treten lässt; ebenso erzeugt es sich zuletzt, wenn überschüssiger Phosphor in abgesperrtem Sauerstoffgas oder Luft verbrannt wird.

2. Die unterphosphorige Säure,  $\overset{\cdot\cdot}{P}$ , ist im wasserhaltigen Zustande eine farb- und geruchlose syrupartige Flüssigkeit, die beim Erhitzen an der Luft sich in zurückbleibende Phosphorsäure und entweichendes selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zerlegt. Sie besitzt kräftige reducirende Wirkungen, schlägt aus Gold-, Silber-, Quecksilber- und beim Erhitzen auch Kupfersalzen Metall nieder, reducirt selbst die Schwefelsäure und überträgt diese reducirenden Wirkungen auch auf ihre Salze, die 1 Mischungsgewicht Basis und 2 Mischungsgewichte basischen Wassers enthalten. Mit einem Ueberschusse starker Basen gekocht verwandeln sich diese in phosphorigsaure und bisweilen auch phosphorsaure Salze unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Sie entsteht durch Erhitzen von Phosphor mit den Hydraten der starken Basen. Zu ihrer Darstellung nimmt man am besten Baryterdehydrat, entfernt aus der wässerigen Auflösung die überschüssige Baryterde durch Kohlensäure, und endlich die Baryterde aus dem krystallisirbaren unterphosphorigsauren Salze durch Schwefelsäure. Das Barytsalz entwickelt beim Erhitzen selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

3. Die phosphorige Säure,  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}$ , ist im wasserfreien Zustande ein weisses Pulver, das sich in sauerstofffreien Gasen unverändert sublimiren lässt, an der Luft aber sich von selbst entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt. Man erhält sie durch Verbrennen von Phosphor in einer engen Glasröhre, in die man sehr allmählig Luft eintreten lässt. Wasserhaltig erzeugt sie sich dadurch, dass man an einem kühlen Orte Phosphor der Luft aussetzt; sie enthält in diesem Falle immer etwas Phosphorsäure. Die wässerige Auflösung derselben giebt beim Erhitzen an der Luft Phosphorsäure und selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Sie wirkt reducirend, wie die unterphosphorige Säure, unterscheidet sich aber von ihr dadurch, dass das Barytsalz im Wasser schwer löslich ist und beim Erhitzen nur Wasserstoffgas giebt.

4. Die Phosphorsäure,  $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ , ist im wasserfreien Zustande ein lockeres weisses Pulver, das in der Glühhitze zu einem farblosen Glase schmilzt, aber

völlig feuerbeständig ist. Aus der Luft zieht sie begierig Wasser an, und löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung mit Zischen. Man erhält sie durch Verbrennen von trockenem Phosphor in einem reichlichen Strome völlig trockner Luft. Wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser und ihrer eigenen Unzersetzbarkeit benutzt man sie zuweilen, um Körpern ihren Wassergehalt in höherer Temperatur zu entziehen. Sie bildet mit dem Wasser drei verschiedene Hydrate, nämlich mit 1, 2 und 3 Mischungsgewichten Wasser, die aber ganz verschiedene Reactionen zeigen, wesshalb man darin 3 verschiedene isomerische Zustände der Phosphorsäure anzunehmen hat, die man durch <sup>a</sup>, <sup>b</sup> und <sup>c</sup> Phosphorsäure bezeichnet.

<sup>a</sup>Phosphorsäurehydrat (Metaphosphorsäurehydrat),  $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$ , ist ein farbloses Glas, das in höherer Temperatur schmelzbar und in der Rothglühhitze unzersetzt verdampfbar ist. An der feuchten Luft wird es schnell klebrig, und löst sich in Wasser leicht zu einer stark sauern geruchlosen Flüssigkeit. Diese giebt mit Chlorbaryum einen starken weissen Niederschlag, ebenso mit salpetersaurem Silberoxyd nach dem Zusatz von Ammoniak (löslich im Ueberschuss von Ammoniak und in Salpetersäure), und mit einer verdünnten filtrirten Auflösung von Eiweiss (die Salze erst nach einem Zusatz von Essigsäure); mit Ammoniak übersättigt und mit Salmiak versetzt entsteht durch Bittersalz ein Niederschlag, der in Wasser vollständig löslich ist. Das <sup>a</sup>Phosphorsäurehydrat liefert mit Basen Salze, die 1 Mischungsgewicht Säure und 1 Mischungsgewicht Basis enthalten; aber in manchen derselben hat die daraus isolirte Säure ein abweichendes Verhalten, so dass man mehrere isomerische oder polymerische Modificationen der <sup>a</sup>Phosphorsäure annehmen muss. — Eine Auflösung von <sup>a</sup>Phosphorsäurehydrat wandelt sich von selbst allmählig in eine solche des <sup>c</sup>Phosphorsäurehydrats um; schneller geschieht dies durch Kochen und noch schneller, wenn man dabei etwas Salpetersäure oder Schwefelsäure zusetzt. In gleicher Weise wandeln sich die Salze der <sup>a</sup>Säure durch letztere Behandlung oder durch Schmelzen mit überschüssigem kohlen-sauren Alkali in Salze der <sup>c</sup>Säure um.

<sup>b</sup>Phosphorsäurehydrat (Para- oder Pyrophosphorsäurehydrat),  $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$ , bildet eine syrupartige, oder in stärkerer Verdünnung wässrige, saure Flüssigkeit, die durch Chlorbaryum nicht gefällt wird, mit salpetersaurem Silberoxyd nach dem Zusatze von Ammoniak einen weissen (in Ammoniak und Salpetersäure auflöselichen) Niederschlag giebt, eine verdünnte und filtrirte Eiweisslösung aber nicht fällt, die Salze auch nicht nach dem Zusatz von Essigsäure; der Niederschlag durch Bittersalz in der mit Ammoniak und Salmiak versetzten Auflösung ist in Wasser vollkommen löslich. Die Salze der <sup>b</sup>Phosphorsäure enthalten auf 1 Mischungsgewicht Säure 2 Mischungsgewichte Basis, wovon indess auch eins Wasser sein kann, wonach sie entweder neutral oder sauer reagiren. Aber auch unter diesen giebt es Salze gleicher Mischung und verschiedenen Verhaltens, worauf man auf die Existenz zweier isomerer <sup>b</sup>Phosphorsäuren schliessen muss. — Eine <sup>b</sup>Phosphorsäurelösung wandelt sich ebenfalls allmählig in <sup>c</sup>Phosphorsäure um; es geschieht dies schneller, wenn man sie ebenso behandelt, wie bei der <sup>a</sup>Säure angegeben. Durch das Erhitzen mit Säuren oder Schmelzen mit überschüssigem kohlen-saurem Alkali gehen die Salze der <sup>b</sup>Säure in solche der <sup>c</sup>Säure über. Eine Lösung der <sup>c</sup>Phosphorsäure verträgt das Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz, ohne sich zu verändern;

aber sie wird <sup>a</sup>Phosphorsäurehydrat, wenn man sie so stark erhitzt, dass sich an ihr Verflüchtigung wahrnehmen lässt.

<sup>c</sup>Phosphorsäurehydrat,  $\text{H}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$ , ist in wässriger Auflösung ebenfalls eine farblose saure Flüssigkeit, die Chlorbaryum höchstens schwach trübt, durch salpetersaures Silberoxyd nach Zusatz von Ammoniak einen gelben (in Ammoniak und Salpetersäure löslichen) Niederschlag giebt, mit Ammoniak und Salmiak versetzt durch Bittersalz stark gefällt wird, die verdünnte filtrirte Eiweisslösung aber nicht niederschlägt. Die Salze der <sup>c</sup>Phosphorsäure, wozu alle in der Natur vorkommenden phosphorsauren Salze gehören, enthalten auf 1 Mischungsgewicht Säure 3 Mischungsgewichte Basis, wovon 1 oder 2 Wasser sein können; erstere reagieren basisch, die mittlern neutral und die letztern sauer. Sie geben mit Chlorbaryum einen weissen in Salzsäure löslichen Niederschlag und reagieren übrigens wie die <sup>c</sup>Säure. Das empfindlichste Reagens auf <sup>c</sup>Phosphorsäure, sowohl freie, als gebundene, ist molybdänsaures Ammoniak. Man setzt zu letzteren soviel Salpetersäure, bis sich Alles geklärt hat und fügt dann eine sehr geringe Menge der Probe zu, worauf letztere sich gelb färbt, und entweder sogleich oder nach dem Erhitzen einen gelben Niederschlag einer Verbindung von Molybdänsäure mit Phosphorsäure und Ammoniak absetzt. Da dieser in phosphorsauren Salzen löslich ist: so darf man nur eine äusserst geringe Menge der Probe anwenden. Diese Reaction zeigen nicht die andern Phosphorsäuren, wohl aber die Arsensäure, weshalb man sich von deren Abwesenheit überzeugen muss.— Die Auflösung des <sup>c</sup>Phosphorsäurehydrats wandelt sich durch Abdampfen zur Syrupsdicke in <sup>b</sup>Phosphorsäurehydrat und in noch stärkerer Hitze in <sup>a</sup>Phosphorsäurehydrat um. Die Salze der <sup>c</sup>Phosphorsäure mit 3 Mischungsgewichten feuerbeständiger Basis vertragen Glühhitze, ohne sich zu verändern, die mit 2 Basis und 1 Wasser werden durch dieselbe zu <sup>b</sup>phosphorsauren, die mit 1 Basis und 2 Wasser zu <sup>a</sup>phosphorsauren Salzen.

Man stellt Phosphorsäure am reinsten durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2 dar. Es geschieht durch mässiges Erhitzen in einer Retorte mit Vorlage; das Uebergegangene, das phosphorige Säure enthält, giesst man in die Retorte wieder zurück. Nach dem Abdestilliren der grössten Menge Salpetersäure vollendet man die Concentration in einer Platinaschale, wobei noch chemisch gebundene salpetrige Säure und alles überschüssige Wasser entweicht, bis <sup>a</sup>Phosphorsäurehydrat übrig bleibt.

Minder rein gewinnt man die Phosphorsäure aus Knochen. Man zersetzt die Knochenerde durch  $\frac{9}{10}$  ihres Gewichts Schwefelsäurehydrat und 3 bis 4 mal soviel Wasser, verdünnt nach einiger Zeit, trennt die Auflösung vom Bodensatz, dampft ein und setzt so lange noch Schwefelsäurehydrat zu, als sich noch Gyps abscheidet, worauf man wieder filtrirt, abdampft und mit Schwefelsäure prüft, bis sich kein Gypsniederschlag mehr bildet. Dann erhält man die syrupsdicke Flüssigkeit längere Zeit auf  $+ 316^{\circ}\text{C}$ ., wobei sich unlösliche <sup>a</sup>phosphorsaure Bittererde aussondert, und verflüchtigt zuletzt die überschüssige Schwefelsäure in einem Platingefässe. Man erhält hierdurch ebenfalls <sup>a</sup>Phosphorsäurehydrat; ist aber noch Kalk- oder Bittererde darin, so löst sie sich schwer oder wohl gar nicht in Wasser auf.

Die <sup>c</sup>Phosphorsäure erhält man durch Auflösen und Kochen des <sup>a</sup>Hydrats; die <sup>b</sup>Phosphorsäure aber aus dem gewöhnlichen <sup>c</sup>phosphorsauren Natron, das 2 Mischungsgewichte Natron und 1 basischen Wassers hat, durch Glühen,



Zersetzen mit Bleizucker und Zerlegen des unlöslichen phosphorsauren Bleioxyduls durch Schwefelwasserstoffgas.

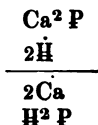
Arsenikhaltige Phosphorsäure muss, wenn sie zu medicinischem Zwecke dienen soll, durch Schwefelwasserstoffgas vom Arsenik befreit, und dann wieder eingedampft werden.

Die aus Knochen bereitete Phosphorsäure dient gewöhnlich zur Darstellung der phosphorsauren Salze.

Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoffe. Es sind deren 3 bekannt, eine feste,  $\text{H}_2\text{P}$ , eine flüssige,  $\text{H}_2\text{P}$  und eine gasförmige  $\text{H}^3\text{P}$ .

Zur Darstellung dieser Verbindungen gebraucht man ein aus Phosphorcalcium und phosphorsaurer Kalkerde bestehendes, ziegelrothes Präparat, das man durch Glühen von Kalkerde in Phosphordämpfen erhält und dessen Formel  $5 \text{Ca}^2\text{P} + 2 \text{Ca}^2\ddot{\text{P}}$  ist. Nur das darin vorhandene Phosphorcalcium erleidet die in Folgendem angegebenen Zersetzungen.

Wenn man aus einer Flasche mit  $+ 60$  bis  $70^\circ\text{C}$ . warmem Wasser durch Kohlensäure die Luft verdrängt und dann Phosphorcalcium in das Wasser bringt: so entsteht flüssiger Phosphorwasserstoff und zugleich durch Zersetzung desselben Phosphorwasserstoffgas und fester Phosphorwasserstoff, wovon ersteres entweicht und den flüssigen Phosphorwasserstoff mitnimmt, den man in einer U-förmigen, in einer Kältemischung stehenden Röhre condensiren kann.



Der flüssige Phosphorwasserstoff,  $\text{H}_2\text{P}$ , ist eine farblose, noch nicht bei  $- 10^\circ\text{C}$ . erstarrende Flüssigkeit, die sich an der Luft von selbst entzündet und mit weisser Flamme und dichtem Rauche zu Phosphorsäure und Wasser verbrennt. Brennbare Gase, wie Phosphorwasserstoff, oder Wasserstoff werden dadurch selbstentzündlich, wenn eine geringe Menge dieses Körpers darin abgedunstet ist. Von Wasser wird er nicht aufgelöst, wohl aber von Alkohol, doch zersetzt er sich bald in der Auflösung. Durch Wärme, Sonnenlicht und die Berührung vieler anderer Körper, darunter namentlich Salzsäure oder Chlorwasserstoffgas, zerfällt er in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (denn  $5 \text{H}_2\text{P} = \text{H}_2\text{P}^2 + 3\text{H}^3\text{P}$ ).

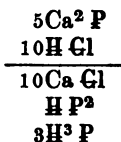
Der feste Phosphorwasserstoff  $\text{H}_2\text{P}^2$ , ist ein gelbes, am Lichte orangefarbig werdendes Pulver, das schwach nach Phosphor riecht, aber geschmacklos ist. Bei  $200^\circ\text{C}$ . und durch einen heftigen Schlag entzündet er sich; in höherer Temperatur zerfällt er unter Luftabschluss in seine Bestandtheile.

Das Phosphorwasserstoffgas,  $\text{H}^3\text{P}$ , ist eine farblose, nach faulen Fischen riechende Luftart vom specifischen Gewichte 1,19.

$$\begin{array}{r}
 3 \text{ Volume Wasserstoffgas} = 3 \times 0,069 = 0,207 \\
 1 \text{ Volum Phosphordampf} = \quad \quad \quad 2,170 \\
 \hline
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 2,377 \\
 \cdot 2,377 \\
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 2
 \end{array}
 = 1,188; \text{ also ist der Verdichtungsquotient } \frac{1}{2}.$$

Durch eine glühende Röhre geleitet zerfällt es in Phosphor und Wasserstoffgas; ebenso zersetzen es in höherer Temperatur mehrere Metalle, wie Kalium, Zink, Eisen und Kupfer, indem sie Phosphormetalle werden. Aus aufgelösten Gold- und Silbersalzen reducirt es Metalle, indem sich Phosphorsäure erzeugt; in Quecksilbersalzen giebt es einen Niederschlag, der aus Phosphor-quecksilber und basischen Quecksilbersalz besteht; in Kupfer- und Bleisalzen Niederschläge von Phosphormetall. An der Luft entzündet es sich bei etwa  $+ 100^{\circ}\text{C}$ . und verbrennt mit lebhaftem Lichte und weissem Rauche zu Phosphorsäure und Wasser; enthält es aber etwas flüssigen Phosphorwasserstoff: so entzündet es sich schon von selbst. Alles, was daher auf die Entfernung oder Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs einen Einfluss ausübt, zerstört die Selbstentzündlichkeit des Gases, wesshalb denn auch starke Abkühlung, eine sehr geringe Menge Chlorwasserstoffgas, das Durchgehen durch eine alkoholische Flüssigkeit in diesem Sinne wirken. Dagegen erzeugt ein sehr geringes Quantum salpetersaurer salpetriger Säure durch Wasserstoffoxydation ein wenig flüssigen Phosphorwasserstoff und giebt dem Gase die Selbstentzündlichkeit. Das Phosphorwasserstoffgas verbindet sich mit mehreren Körpern, z. B. mit Jodwasserstoff zu einer krystallisirbaren farblosen Verbindung, aus der Wasser das Gas wieder austreibt; mit den Chloriden mehrerer Metalle, z. B. mit wasserfreiem Zinnsuperchlorid; auch aus diesem entweicht das Gas beim Zusatz von Wasser, aber es entzündet sich wegen stattfindender Temperaturerhöhung, wenn man die Verbindung durch Ammoniak zerlegt.

Phosphorwasserstoffgas erhält man am reinsten, wenn man das oben erwähnte rothe Phosphorcalcium in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche mit warmer starker Salzsäure allmählig einträgt. Der flüssige Phosphorwasserstoff wird dann vollständig zersetzt und der feste bleibt mit dem Chlorcalcium und der phosphorsauren Kalkerde im Rückstande.



Man kann auch durch Erhitzen von trocken gelöschtem Kalk oder einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat mit Phosphor Phosphorwasserstoffgas darstellen, im erstern Falle wird es selbstentzündlich, im zweiten nicht. Aber das so gewonnene Gas enthält immer freien Wasserstoff eingemengt, weil der Phosphor in Gegenwart starker Basen sich auf Kosten des Wassers oxydirt und damit anfänglich unterphosphorigsaures, dann phosphorigsaures und zuletzt auch phosphorsaures Salz giebt, daher wird es denn auch nur theilweise durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zerlegt.

Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel. Es sind deren vier bekannt, die den Oxyden des Phosphors analog gemischt sind und von denen die niedrigste Verbindungsstufe, das Phosphorsulfuret, durch behutsames Zusammenschmelzen von 4 Mischungsgewichten Phosphor und 1 Mischungsgewichte Schwefel unter Luftabschluss erhalten werden kann. Es ist farblos und flüssig und lässt sich unter Wasser aufbewahren, raucht aber an der Luft und entzündet sich bisweilen dabei. Es löst in der Wärme sowohl Phosphor als Schwefel auf und setzt beim Abkühlen erstern in Krystallen, letzteren aber als krystallisiertes Phosphorsupersulfuret ab. Wenn eine solche Schwefellösung einer etwas höheren Temperatur, als  $100^{\circ}\text{C}$ . ausgesetzt wird, so erfolgt eine sehr heftige Explosion, indem sich der Schwefel mit dem Sulfuret zu den höhern Schwefelungsstufen vereinigt.

#### Das Bor. *Borum*. B. 136,20.

Vorkommen. Findet sich nur in der Borsäure, die theils als Hydrat an thätigen Vulkanen, theils in auflösliehen (Borax) und unauflösliehen Salzen (Boracit), aber nicht häufig vorkommt.

Eigenschaften. Das Bor ist ein grünlichbraunes, geruch- und geschmackloses, abfärbendes Pulver, das sich in geringer Menge mit gelblicher Farbe in Wasser löst, durch Salze (Salmiak) aber daraus vollständig verdrängt wird. Durch Erhitzen unter Luftabschluss sintert es stark zusammen; an der Luft erhitzt verbrennt es aber unter Funkensprühen zu Borsäure.

Man stellt es dar durch Erhitzen eines Gemenges von völlig wasserfreier gepulverter Borsäure mit Kalium, worauf durch Wasser unzersetzte Borsäure und borsaures Kali ausgezogen und das zurückbleibende Bor zuerst mit Salmiak und dann mit Alkohol ausgewaschen wird.

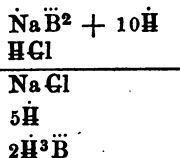
Verbindung des Bors mit dem Sauerstoffe. Es giebt nur eine, nämlich:

Die Borsäure,  $\text{B}$ , ist im wasserfreien Zustande ein farbloses, durchsichtiges, in der Glühhitze schmelzbares, aber sehr feuerbeständiges Glas, das sich schwer in kaltem, leicht aber in siedendem Wasser auflöst. Aus letzterer Auflösung krystallisirt beim Abkühlen in farblosen, sehr weichen und fettig anzufühlenden Schuppen das gewöhnliche Borsäurehydrat,  $\text{H}^3\text{B}$ , das bei  $+80^{\circ}\text{C}$ .  $\text{H}^3\text{B}^2$  wird, bei  $+160^{\circ}\text{C}$ . zu einer glasigen Masse ( $\text{H}^2\text{B}$ ) und bei noch stärkerer Hitze unter starkem Aufblähen zu der zähflüssigen wasserfreien Säure schmilzt. Die Borsäure hat nur einen sehr unbedeutenden Geschmack, röthet Lackmuspapier schwach und bräunt ausnahmsweise Curcumapapier, was sonst nur durch Basen geschieht. Trotz ihrer Feuerbeständigkeit verflüchtigt sie sich stark mit Wasserdämpfen und noch besser mit den Dämpfen des Alkohols, in dem sie sich auch besser auflöst; den brennenden Alkoholdämpfen ertheilt sie eine reine grüne Färbung, welches Verhalten man sowohl als Reagens auf Borsäure, als auch zur Herstellung von grünem Spiritusfeuer benutzt; die Borsäure gehört zwar bei gewöhnlicher Temperatur zu den schwächsten Säuren, verdrängt aber ihrer Feuerbeständigkeit wegen in der Glühhitze die stärksten flüchtigen Säuren aus ihren Salzen, indem sie mit den meisten Basen schmelzbare glasähnliche Verbindungen giebt. Dieser letztern Eigenschaft halber kann sie dazu dienen, feuerbeständige Oxyde, die für sich allein

unschmelzbar sind, mit einander zu verbinden; denn sie vereinigt sich zuerst mit ihnen, bringt sie zum Fluss, wird aber bei dauernder Hitze durch die im Schmelzofen sich entwickelnden Gase und Dämpfe mitgerissen und hinterlässt daher die Verbindung jener Oxyde untereinander im krystallinischen oder krystallisirten Zustande. Die borsauren Salze haben ein sehr wechselndes Sättigungsverhältniss; man pflegt die aus 1 Mischungsgewichte Basis und 1 Mischungsgewichte Säure bestehenden als neutrale zu betrachten, wiewohl die löslichen sauren Salze noch basisch reagiren. Man erkennt sie daran, dass sie mit Chlorbaryum einen in Salzsäure löslichen Niederschlag geben und, mit Schwefelsäure zersetzt und Alkohol übergossen, die Flamme des letztern grün färben. Sehr kleine Mengen borsaurer Salze findet man nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Eintauchen von Curcumapapier und Trocknen des letztern, wobei es sich bräunt.

Im Toskanischen, unweit Siena, kommt die Borsäure, begleitet von kohlenstoffsaurem und Schwefelwasserstoffgase, in kleinen, künstlich eingefassten Schlammtümpeln (lagoni) vor, welche von heissen, aus der Erde dringenden Wasserdämpfen (suffioni), die die Borsäure und jene Gase mit sich führen, gespeist werden. Man leitet Wasser in die am höchsten gelegene Lagune, lässt es 24 Stunden darin stehen und führt es sodann auf eine zweite, von da auf eine dritte u. s. f. bis es etwa 1 bis 2 pct. Borsäure enthält. Sodann wird es in Reservoirs gesammelt, um sich durch Schlammabsatz zu klären. Aus diesen bringt man es in eine Reihe terrassenartig übereinander liegender Abdampfpfannen, welche durch die in gemauerten Kanälen aufgefangenen natürlichen Wasserdämpfe geheizt werden, und vollendet darin die Concentration der Flüssigkeit, die nun in hölzernen, mit Blei ausgelegten Krystallisationsgefässen beim Erkalten die rohe Borsäure absetzt. Die Mutterlauge der Krystallisationsgefässe, wie die von dem in Körbe geschöpften Krystallbrei abfließende giesst man in die Klärungsreservoirs zurück. Zuletzt trocknet man die gehörig abgetropfte Borsäure in Trockenkammern, deren Boden ebenfalls durch natürlichen Wasserdampf geheizt wird. Die rohe Borsäure, welche nur 76 pct. krystallisirte reine Säure, 8 bis 9 pct. schwefelsaures Ammoniak, 2 bis 3 pct. schwefelsaure Bittererde und geringere Mengen anderer schwefelsaurer Salze enthält, benutzt man zur Darstellung von Borax.

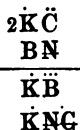
Reine Borsäure gewinnt man durch Auflösen von 1 Gewthl. Borax in 4 Gewichtstheilen kochenden Wassers und Zusatz von soviel Salzsäure, dass Lackmuspapier darin stark roth wird; beim Abkühlen krystallisirt die Borsäure heraus, die man durch Erwärmen von anhängender Salzsäure und durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren von der kochsalzhaltigen Mutterlauge befreit.



Borsäure wird zur Darstellung einiger Schmelzgläser benutzt, die in der Porzellanmalerei Anwendung finden.

## Verbindung des Bors mit dem Stickstoffe.

Das Stickstoffbor, BN, ist ein weisses, leichtes, fettig anzuführendes Pulver, das geschmack- und geruchlos, im Wasser unlöslich, unschmelzbar und feuerbeständig ist, und von sauren und alkalischen Lösungen nicht verändert wird. In Wasserdampf geglüht oder mit Kalihydrat geschmolzen giebt es aber Borsäure und Ammoniak. Mit kohlen-saurem Kali schmilzt es leicht zu einer weissen krystallinischen Masse, die aus borsau-rem und cyansaurem Kali besteht.



Man erhält Stickstoffbor durch Glühen eines innigen Gemenges von 1 Gewichtstheile wasserfreien Boraxes und 2 Gewichtstheilen Salmiaks im Platintiegel, Zerreiben der porösen Masse und Auskochen mit Wasser, das mit Salzsäure angesäuert ist.

## Verbindung des Bors mit Schwefel.

Das Schwefelbor, B<sub>2</sub>S, ist eine weisse Substanz, die durch heftiges Glühen des Bors im Schwefeldampf erhalten wird, und die glühend den Wasserdampf zersetzt, indem Borsäure und Schwefelwasserstoffgas entstehen.

Der Kiesel. *Silicium*. Si. 277,78.

Vorkommen. Findet sich nur in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäure im Mineralreiche und macht im wasserfreien Zustande die vielen Varietäten des Quarzes, im wasserhaltigen die Varietäten des Opals, und in kiesel-sauren Salzen eine grosse Zahl von Mineralien aus, die zu den häufigsten und wichtigsten Bestandtheilen der Erde gehören. Aus letztern geht die Kieselsäure auch in die Pflanzen und in die Thiere über.

Eigenschaften. Der Kiesel ist ein dunkelbraunes, stark abfärbendes, geruch- und geschmackloses Pulver, unschmelzbar und feuerbeständig, leicht löslich in Flusssäure und einer warmen concentrirten Kalilösung unter Entwicklung von Wasserstoffgas. An der Luft erhitzt verbrennt er mit Lebhaftigkeit zu Kieselsäure, wobei ein Theil desselben so stark zusammensintert, dass er unverbrennlich und unlöslich in den genannten Lösungsmitteln wird.

Der Kiesel wird aus dem Fluorkieselkalium durch Erhitzen mit Kalium abgeschieden, und von dem gebildeten Fluorkalium durch Wasser getrennt.

## Verbindung des Kiesels mit dem Sauerstoffe.

Die Kieselsäure, Si, krystallisirt in Zweimalsechsfächern und sechsseitigen Säulen, die farblos, vom specifischen Gewichte 2,65, nur vor dem Knall- oder Sauerstoffgasgebläse schmelzbar, feuerbeständig, in Wasser und allen Säuren, mit Ausnahme der Flusssäure, unlöslich sind. Die aus Kieselverbindungen abgeschiedene Kieselsäure stellt ein feines, weisses, amorphes, rauh anzuführendes Pulver vom specifischen Gewichte 2,2 dar, das sich um so leichter in Flusssäure und Lösungen kaustischer und kohlen-saurer Alkalien (beim Erwärmen) lösen lässt, je lockerer es war, während letztere von der ge-

pulverten krystallisirten Säure nur sehr geringe Spuren aufnehmen. Mit kohlen-saurem Alkali geschmolzen giebt jede Varietät der Kieselsäure kieselsaures Alkali, das in Wasser löslich ist. Setzt man zu einer solchen Auflösung eine Säure, so scheidet sich Kieselsäure in Gestalt gallertartiger Flocken ab; aber es bleibt alle Kieselsäure gelöst, wenn man die Auflösung des kieselsauren Alkalis zu einer überschüssigen Menge der verdünnten Säure gießt. Beim Concentriren dieser kieselsäurehaltigen Auflösung scheidet sich die Kieselsäure im wasserhaltigen Zustande, durch die gelösten Salze aus der Auflösung, verdrängt, als steife Gallerte aus, die an der Luft stark schwindet und endlich zu einem feinen weissen Pulver,  $\text{H Si}$ , zerfällt, das durch Glühen seinen Wasser-gehalt einbüsst. Durch Eintrocknen der Gallerte und Uebergiessen mit Wasser, um die eingemengten Salze auszuziehen, hinterbleibt sie ebenfalls in dieser Form. Die eingetrocknete, geglühte oder natürliche krystallinische Kieselsäure ist in Wasser unlöslich; sie löst sich aber darin etwas, wenn sie mit dem Wasser in dem Momente in Berührung kam, wo sie aus einer Kieselverbindung sich abschied. Daher enthält denn auch das meiste Wasser eine geringe Spur aus verwitterten kieselsauren Salzen aufgenommener Kieselsäure, die dadurch in den Pflanzen- und selbst in den Thierkörper übergeführt wird. — Wie die Borsäure wird selbst die noch feuerbeständigere Kieselsäure in nicht unbedeutender Menge von Wasserdämpfen mit fortgerissen.

Man erkennt die Kieselsäure theils an ihrer Unlöslichkeit in Säuren, theils an ihrer Löslichkeit in kaustischen Alkalien und Flusssäure; vor dem Löthrobre an ihrer Unlöslichkeit in Phosphorsalz und an ihrer Eigenschaft, mit einer grösseren Menge Soda zu einem durchsichtig bleibenden Glase zusammenzuschmelzen.

Die Kieselsäure ist bei der gewöhnlichen Luftwärme eine sehr schwache Säure, in der Glühhitze aber treibt sie die stärksten flüchtigen Säuren aus. In ihren Salzen ist das Sättigungsverhältniss ein sehr verschiedenes; die am häufigsten vorkommenden kieselsauren Salze sind Silicate, Bisilicate und Trisilicate, d. h. kieselsaure Salze mit den Sättigungsverhältnissen 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3. Nur die kieselsauren Alkalien sind in Wasser löslich und zwar um so leichter, je weniger Kieselsäure sie enthalten; die Kieselsäure wird aus ihnen schon durch die Kohlensäure der Luft abgeschieden. Die kieselsauren Salze der andern Basen sind sämmtlich in Wasser unlöslich; ein Theil derselben, und zwar die kieselsäureärmern, wird durch Digestion mit Salzsäure zersetzt, wobei sich die Kieselsäure entweder gallertartig oder feinpulverig abscheidet; die kieselsäurereichern Salze widerstehen der zersetzenden Einwirkung der Säuren und müssen entweder durch Schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien oder durch Behandeln mit Flusssäure zerlegt (aufgeschlossen) werden. Bisweilen aber lassen sich auch letztere durch Salzsäure zersetzen, wenn sie geschmolzen worden sind.

Die Kieselsäure ist im freien sowohl, als chemisch verbundenen Zustande einer der häufigsten Bestandtheile der festen Erdrinde. Freie Kieselsäure bildet die Mineralgattung Quarz, die zahlreiche krystallinische und amorphe Varietäten enthält. Am häufigsten benutzt man als reinste Kieselsäure unter jenen den Bergkrystall, als unreinere den gemeinen Quarz, besonders in der Form des Quarzsandes; unter diesen den Feuerstein. Die Mineralgattung Opal ist amorphe wasserhaltige Kieselsäure, zu der man auch den Kieselstein

rechnet, der unreine, aus kieselensäurehaltigen Quellen abgesetzte wasserhaltige Kieselensäure ist. Die kieselensäurereichsten dieser Quellen, wie der Geisir auf Island, enthalten in ihrem Wasser nur etwa  $\frac{1}{20}$  pct. Kieselensäure aufgelöst.

Die Zahl der natürlichen kiesel-sauren Salze ist sehr gross; einige der wegen ihrer Benutzung wichtigsten sind der Feldspath, die Porzellanerde und der Töpferthon. Als künstliche kiesel-saure Salze sind zu erwähnen: das Wasserglas, der Wassermörtel, die verschiedenen Glassorten, Glasuren, Smalte, Email, Hüttenschlacken und die künstlich zusammengesetzten Massen der feinem Thonwaaren, wie Porzellan, Steingut u. s. w.

Reine Kiesel-säure stellt man aus unreiner oder aus kiesel-sauren Salzen dar durch Schmelzen mit einem mehrfachen Gewichte kohlen-sauren Alkalis, Zersetzen durch überschüssige Salzsäure, Abdampfen zur völligen Trockenheit, Btropfen mit Salzsäure und Ausziehen der löslichen Salze mit Wasser.

Man gebraucht die Kiesel-säure, ausser ihren mannigfachen mechanischen Anwendungen, hauptsächlich zur Herstellung der oben genannten künstlichen kiesel-sauren Salze.

#### Verbindung des Kiesel-s mit dem Schwefel.

Der Schwefelkiesel, Si, ist eine weisse, erdige Masse, die durch Verbrennung des Kiesel-s in Schwefeldampf entsteht und in Berührung mit Wasser sich in gallertartige Kiesel-säure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

### 3. Die Salzbildner.

So nennt man die vier Nichtmetalle Chlor, Brom, Jod und Fluor und noch einige zusammengesetzte Körper, die sich aber in ihrem chemischen Verhalten jenen anschliessen und unter denen das Cyan der wichtigste ist. Diese Stoffe sind durch ihren chemischen Charakter ähnlicher unter einander, als mit den übrigen nichtmetallischen oder metallischen Grundstoffen. Sie gehören zu den elektronegativsten Körpern, vereinigen sich direct nicht mit dem Sauerstoff, wohl aber mit dem Wasserstoff, mit dem sie Säuren (Wasserstoff-säuren) erzeugen, deren Mischung dem Wasser proportional und worin ein Aequivalent Wasserstoff mit einem Aequivalent des Salzbildners verbunden ist. Ebenso geben sie mit den übrigen Grundstoffen, besonders mit den Metallen, Verbindungen, die den Oxyden jener Stoffe proportional gemischt sind, d. h. worin ein jedes Mischungsgewicht Sauerstoff durch ein Aequivalent des Salzbildners vertreten ist. Die den basischen Oxyden der Metalle entsprechenden Salzbildnerverbindungen haben mit den Sauerstoffsalzen jener Oxyde eine grosse Aehnlichkeit; man rechnet sie daher auch zu den Salzen und giebt ihnen den Namen Haloïdsalze. Die Salzbildner haben von diesem charakteristischen Verhalten gegen die Metalle ihren Namen. Man erzeugt die Haloïdsalze entweder durch directes Zusammenbringen des Metalls mit dem Salzbildner oder mit der Wasserstoffsäure des Salzbildners, wobei Wasserstoff frei wird, oder durch gegenseitige Zersetzung des Metalloxyds mit der Wasserstoffsäure des Salzbildners, wobei Wasser gebildet wird. Um die den verschiedenen basischen Oxyden eines Metalls entsprechenden Haloïdsalze in der Benennung unterscheiden zu können, setzt man den Namen des Salzbildners mit den End-sylben „ür“ und „id“ und dem Vorsatz „sesqui“ zusammen; den Oxydulen nämlich die (Chlor)üre, den Sesquioxydulen die Sesqui(chlor)üre, den Oxyden die

(Chlor)ide und den Sesquioxiden die Sesqui(chlor)ide proportional gemischt. Es giebt auch häufig basische und seltener saure Haloïdsalze; jene bestehen aus einem Haloïdsalz verbunden mit dem Oxyde des Metalls, diese aus einem Haloïdsalz verbunden mit der Wasserstoffsäure des Salzbildners. Zwei einfache Haloïdsalze vereinigen sich zu einem Doppelhaloïdsalze. Ausser den Haloïdsalzen giebt es noch Verbindungen der Salzbildner mit Nichtmetallen und Metallen, welche den sauren Oxyden dieser Stoffe entsprechen; man benennt sie auf dieselbe Weise, wie die Haloïdsalze, giebt ihnen aber zur Unterscheidung den Vorsatz „super“.

#### Das Chlor, *Chlorum*. Cl. 221,64.

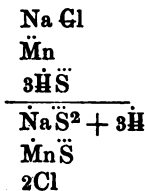
Vorkommen. Das Chlor findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, - aber an Wasserstoff gebunden in den vulkanischen Dämpfen; weit häufiger mit Metallen verbunden in einer ziemlichen Anzahl von Haloïdsalzen, darunter das Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorkalium und Chlorcalcium die wichtigsten sind, die theils als Mineralien, theils als Bestandtheile der Soolen und des Meerwassers vorkommen und aus letzteren auch in die Pflanzen und den Thierkörper übergehen.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein blaugrünlichgelbes, eigenthümlich riechendes, coërcibeles Gas vom specifischen Gewichte 2,44, das schon bei einem Drucke von 4 Atmosphären sich zur grünlichgelben Flüssigkeit verdichten lässt. Es wirkt beim Einathmen tödtlich, in geringer Menge schon nachtheilig; ist nicht brennbar, entzündet aber manche Körper, namentlich manche Metalle, z. B. unächtes Blattgold und gepulvertes Antimon, die in demselben, indem sie sich damit verbinden, mit lebhafter Wärme- und Lichtentwicklung verbrennen. Wasser absorbirt bei  $+10^{\circ}\text{C}$ .  $2\frac{3}{4}$  Volume Chlorgas, wird gelblich, riecht stark nach Chlor und nimmt einen herben Geschmack an (Chlorwasser), kälteres und wärmeres Wasser verschluckt weniger Chlor. Durch Schütteln mit Luft wird der grösste Theil des Chlors aus dem Chlorwasser vertrieben; Quecksilber und Quecksilberchlorür nimmt ihm aber alles Chlor. Gesättigtes Chlorwasser setzt beim Abkühlen bis auf  $0^{\circ}\text{C}$ . blaugelbes, krystallinisch schuppiges Chlorhydrat,  $\text{H}^{10}\text{Cl}$ , das 72 pct. Wasser enthält, ab; in einer verschlossenen Glasröhre zerfällt dieses Hydrat über  $+4^{\circ}\text{C}$ . in flüssiges Chlor und darauf schwimmendes Chlorwasser. Das Chlorwasser zersetzt sich im Sonnen- und langsamer im Tageslichte in aufgelöst bleibenden Chlorwasserstoff und entweichendes Sauerstoffgas und muss daher im Dunkeln aufbewahrt werden. In Gegenwart oxydirbarer Körper erfolgt aber die Zersetzung des Wassers durch das Chlor auch ohne Lichteinwirkung; es wird Chlorwasserstoff erzeugt, der Sauerstoff des Wassers aber von dem oxydablen Körper aufgenommen. Organische Substanzen werden daher vom Chlor verändert, entweder weil der aus dem Wasser entwickelte Sauerstoff sie zerstört, oder weil das Chlor Wasserstoff aus ihnen abscheidet und zugleich in die Mischung des organischen Körpers eintritt. Desswegen bleicht auch Chlor die Pflanzenfarben (Lackmuspapier); thierische Körper färbt es aber gelblich. Man erkennt freies Chlor in einer Flüssigkeit durch den Geruch, die Zerstörung der Farbe einer Indigauflösung, die Bläuung von Jodkaliumkleister und den weissen käsigen Niederschlag durch salpetersaures Silberoxyd (wobei neben Chlorsilber chlorsaures Silberoxyd sich bildet), der in Salpetersäure unlöslich sein muss.



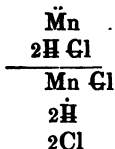
Letztere Reaction benutzt man immer zur Auffindung des Chlors, wenn es als elektronegativer Bestandtheil in einer löslichen Verbindung vorkommt.

Darstellungen. 1. Man erhitzt ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Kochsalz, 1 Braunstein und  $2\frac{1}{2}$  englischer Schwefelsäure, die mit  $1\frac{1}{4}$  Wasser verdünnt worden.



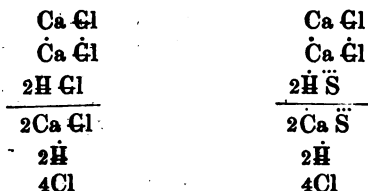
Nimmt man nur 2 Mischungsgewichte =  $1\frac{2}{3}$  Gewichtstheile engl. Schwefelsäure, so bleibt neutrales schwefelsaures Natron im Rückstande, aber die vollständige Zersetzung alles Kochsalzes erfordert dann eine höhere Temperatur.

2. Braunstein wird mit Salzsäure erhitzt.



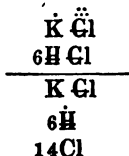
Beide Darstellungen nimmt man in Gefäßen von Glas, Steingut oder Blei vor. Erstere erhitzt man im Sandbade, letztere beiden aber, von einem Mantel umgeben, durch Wasserdampf. Das Gas kann dadurch getrocknet werden, dass man es durch eine Bleiröhre leitet, in der sich mit Schwefelsäure befeuchtete Koke befindet.

3. Man übergießt Chlorkalk mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.



Die Gasentwicklung geht schon ohne Erwärmung vor sich.

4. Chlorsaures Kali wird mit Salzsäure übergossen.



Giebt schon ohne Erwärmung Chlor, das mit zweifach-chlorsaurer chloriger Säure vermengt und dadurch dunkler gefärbt ist.

Chlorgas kann man nicht über Quecksilber auffangen, und da es auch vom Wasser stark verschluckt wird, so pflegt man es auf den Boden des damit zu füllenden Gefäßes zu leiten, um die Luft dadurch herausdrängen zu lassen.

Gebrauch. Das Chlorgas wird zur Darstellung des Chlorkalks und anderer Bleichsalze, ferner des chlorsauren Kalis, als Bleichmittel, besonders für das Halbzeug in der Papierfabrikation, zur Zerstörung von riechenden oder ansteckenden Ausdünstungen und als kräftiges Oxydationsmittel in der Chemie benutzt, wozu man sich namentlich der letzten Darstellung bedient, wenn man in einer Flüssigkeit die Chlorentwicklung selbst vornehmen will.

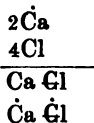
Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoffe. Direct lassen sich beide Stoffe nicht mit einander vereinigen; durch Einwirkung von Chlor auf Oxyde entsteht durch den freiwerdenden Sauerstoff unterchlorige und Chlorsäure, aus denen sich chlorige und Ueberchlorsäure bilden.

1. Die unterchlorige Säure, Cl, ist ein röthlichgelbes, coërcibeles Gas von intensiv reizendem Geruche, das durch gelinde Erwärmung, wie durch den elektrischen Funken unter heftiger Explosion sich in Chlor und Sauerstoffgas zersetzt. Durch Erkältung bis unter  $-20^{\circ}$  C. verdichtet es sich zur blutrothen Flüssigkeit, die ebenso leicht, wie das Gas, selbst durch Erschütterung, heftig explodirt. Das Gas wird vom Sonnenlichte allmählig zersetzt; Schwefel, Phosphor und fein zertheilte Metalle verwandeln sich unter Explosion darin in Oxyde und Chloride. Chlorwasserstoff giebt damit Chlorgas und Wasser. Organische Stoffe werden dadurch zerstört, Farbstoffe (Lackmus) gebleicht. Wasser verschluckt bei  $0^{\circ}$  C. etwa 200 Volume des Gases und wird dadurch pommeranzengelb, bei geringerem Gasgehalte gelb und bei noch geringerem farblos; es besitzt den Geruch und die oxydirenden Wirkungen des Gases in einem ausgezeichneten Grade. Die Haut färbt es braunroth, indem es schmerzhaft Wunden erzeugt. Schon im Dunkeln und noch schneller durch das Sonnenlicht wird sein Gehalt an unterchloriger Säure in Chlor und chlorige Säure oder Chlorsäure zerlegt. Aus Manganoxydulsalzen fällt es schwarzes Mangansuperoxyd, aus Bleioxydulsalzen braunes Bleisuperoxyd, Schwefelblei oxydirt es in weisses schwefelsaures Bleioxydul, wesshalb auch eine sehr verdünnte wässrige Auflösung des Gases zur Wiederherstellung geschwärzter Oelfarben, wie das Wasserstoffsuperoxyd, dienen kann. Eine stark verdünnte wässrige Auflösung von unterchloriger Säure lässt sich bei Anwendung gelinder Hitze destilliren, wodurch das Destillat concentrirter wird.

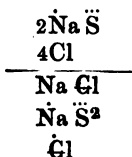
Das unterchlorigsaure Gas wird dadurch dargestellt, dass man trocknes Chlorgas langsam über Quecksilberoxyd leitet, wodurch braunes basisches Quecksilberchlorid entsteht. Das dazu zu verwendende Quecksilberoxyd muss auf nassem Wege bereitet und nach dem Trocknen stark erhitzt worden sein, weil auf trockenem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd fast gar nicht und nur getrocknetes, auf nassem Wege bereitetes zu stürmisch zersetzt wird, wodurch zu viel Sauerstoffgas unter die unterchlorige Säure kommt.

Die unterchlorige Säure giebt mit den starken Basen Salze von dem Sättigungsverhältniss 1 : 1, aber sie ist eine so schwache Säure, dass sie nicht einmal die Kohlensäure aus ihren Salzen drängen kann, vielmehr von dieser

ausgetrieben wird. Man bereitet gewöhnlich die unterchlorigsauen Salze durch Einwirkung des Chlors auf starke Basen bei niedriger Temperatur, wodurch gleichzeitig Chlormetall entsteht.



Lässt man dagegen Chlor auf ein schwefelsaures oder kohlen-saures Alkali wirken, so erzeugt sich neben Chlormetall und zweifach-schwefel- oder kohlen-saurem Salze freie unterchlorige Säure.



Hierdurch gewinnt man Auflösungen, aus denen man durch gelinde Hitze eine wässrige Lösung der unterchlorigen Säure abdestilliren kann.

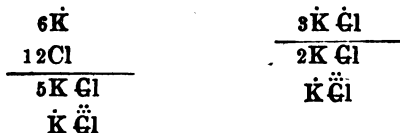
Dasselbe kann aus einer starken Chlorkalkauflösung ( $\text{Ca Cl}$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ ) geschehen, wenn man sie mit so viel verdünnter Salpetersäure destillirt, dass nur die unterchlorigsaurer Kalkerde und nicht zugleich das Chlorcalcium zerlegt wird.

Die unterchlorigsauen Salze, die sämmtlich in Wasser löslich sind, bleichen die Pflanzenfarben (Lackmuspapier), zerfallen durch Erhitzung in Chlormetall und chloresaures Salz, zersetzen sich mit Salzsäure unter Entwicklung von Chlorgas und verändern die rothe Farbe des übermangansauen Kalis nicht.

Die mit unterchloriger Säure gemengten Auflösungen von zweifach-schwefel- und kohlen-sauren Alkalien und Chloralkalimetallen werden als Bleichflüssigkeiten benutzt.

2. Die Chlorsäure,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ , ist mit dem geringsten Wassergehalte eine farblose, kaum riechende Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Syrups und von stark saurem Geschmacke; sie röthet das Lackmuspapier, bleicht es beim Erwärmen und zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure. Durch oxydable Körper, wie schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, wird sie zersetzt; mit Salzsäure giebt sie Wasser, Chlor und zweifach-chloresaurer chloriger Säure. Im verdünnten Zustande entwickelt sie mit Zink und Eisen Wasserstoffgas; auch verändert sie eine Auflösung des übermangansauen Kalis nur sehr langsam.

Die Chlorsäure entsteht bei der Einwirkung des Chlors auf starke Basen in höherer Temperatur, sowie bei der Erhitzung der unterchlorigsauen Salze, neben Chlormetall.



Die chloresäuren Salze, welche auf diese Weise erzeugt werden, sind alle in Wasser auflöslich; zersetzen sich durch Erhitzung in Chlormetall und Sauerstoffgas (chloresäures Kali giebt dabei vorübergehend überchloresäures Kali), explodiren mit brennbaren Körpern gemengt beim Druck und beim Reiben, und liefern mit Salzsäure unter Gelbwerden Chlor und zweifach-chloresäure chlorige Säure, mit Schwefelsäure aber, indem sie braungelb sich färben, chloresäure chlorige Säure.

Man stellt die Chloresäure aus chloresäurem Kali durch Fällung einer gesättigten Lösung desselben mittelst Kieselflussssäure dar. Das unlösliche Kieselfluorkalium wird abfiltrirt und die verdünnte Säurelösung zur Entfernung der überschüssigen Kieselflussssäure und des Wassers über Kieselsäure und neben Kali und Schwefelsäure unter der Luftpumpe concentrirt. — Eine minder reine verdünnte Säure, die tauglich zur Darstellung gewisser chloresäurer Salze ist, erhält man durch Zersetzung des chloresäuren Natrons durch Oxalsäure bei einer Temperatur von höchstens  $+ 56^{\circ}$  C., indem man die Ausscheidung des schwer löslichen oxalsäuren Natrons durch Einstellen in eine Kältemischung fördert.

3. Die chlorige Säure,  $\text{Cl}_2$ , ist ein grünlichgelbes Gas von durchdringendem, zum Husten reizendem Geruche, das sich durch eine Kältemischung von Kochsalz und Schnee noch nicht zur tropfbaren Flüssigkeit verdichten lässt, Lackmuspapier bleicht und sich schon bei  $+ 57^{\circ}$  C. unter Explosion in seine Bestandtheile zersetzt. Ebenso explodirt das Gas, wenn Schwefel, Phosphor und Arsenik in dasselbe gebracht werden; durch Quecksilber wird es unter Erzeugung von basischem Quecksilberchlorid vollständig absorbt; andere Metalle aber, wie Zink, Eisen, Kupfer, Blei u. s. w., auch arsenige Säure, wirken nicht darauf. Wasser nimmt etwa 5 Volume des Gases auf und färbt sich dadurch tiefgelb; bei geringerem Gehalte ist die Auflösung grün, bei noch geringerem gelblich. Die wässrige Auflösung schmeckt ätzend, färbt die Haut braungelb und wirkt im Allgemeinen oxydirender als das Gas, oxydirt aber auch nicht arsenige Säure und bleicht daher das Lackmuspapier auch in Gegenwart der letzteren, wodurch sie sich von Chlorwasser und unterchloriger Säure unterscheidet, die ihr Bleichvermögen durch arsenige Säure einbüßen, weil sie dieselbe zu Arsensäure oxydiren. Die rothe Farbe des übermangansäuren Kalis entfärbt sie auf der Stelle. Merkwürdig ist die Langsamkeit, mit der sie sich mit den starken Basen zu chlorigsäuren Salzen verbindet.

Die Darstellung der unterchlorigen Säure geschieht dadurch, dass man 1 Gewichtstheil fein geriebenen chloresäuren Kalis mit  $\frac{3}{4}$  arseniger Säure und etwas Wasser zusammenrührt, in ein kleines Entwickelungsfläschchen bringt und dies mit 3 reiner mit 1 Wasser verdünnter Salpetersäure so weit als möglich füllt. Man erwärmt hierauf im Wasserbade bis höchstens  $+ 45^{\circ}$  C., und fängt das Gas in leeren Gefäßen auf. Mit Kohlensäure verunreinigt, aber mit geringerer Gefahr, erhält man chlorigsäures Gas durch Erwärmen eines Gemenges von wässriger Chloresäure und Weinsäure. Man bereitet ein solches durch Vermischen der heißen Auflösung von 1 Mischungsgewicht chloresäuren Kalis mit 1 Mischungsgewicht Weinsäure, wodurch beim künstlichen Abkühlen ein Doppelsalz von chloresäurem mit weinsäurem Kali anschießt und eine Mutterlauge bleibt, die freie Chloresäure und freie Weinsäure enthält.

Die chloresäure chlorige Säure,  $\text{Cl}_2\text{O}$  (Unterchlorsäure, Chloroxyd),

ist ein tief grünelbes Gas von durchdringendem Geruche, das an der Luft durch Wasserbindung weisslichen Nebel bildet, sich durch Kältemischungen zur rothen Flüssigkeit verdichten lässt, durch Erhitzung bis auf  $+ 60^{\circ}$  C. aber mit grösster Heftigkeit explodirt. Es bleicht Lackmuspapier, wirkt entzündend auf oxydable Körper und kommt daher dadurch zum Explodiren, und verbindet sich mit verdünnten Auflösungen der starken Basen allmählig zu Gemengen chlorsaurer und chlorigsaurer Salze. — Man stellt das Gas dar, wenn man in 5 Gewichtstheile stark abgekühlter Schwefelsäure ganz allmählig 1 Gewichtstheil fein geriebenen chlorsauren Kalis einträgt und nun das braungelbe Gemisch mit grösster Vorsicht im Wasserbade auf höchstens  $+ 40^{\circ}$  C. erwärmt. Die heftigen oxydirenden Wirkungen dieses Gases sind es, durch welche brennbare Körper, die man mit chlorsaurem Kali mengt und mit Schwefelsäure in Berührung bringt, entzündet werden.

Die zweifach-chlorsäure chlorige Säure,  $\ddot{\text{Cl}} \ddot{\text{Cl}}^2$  (Chlorochlorsäure, Euchlorine), ist ein tiefgelbes Gas, das ebenfalls durch eine Kältemischung zu einer rothen Flüssigkeit verdichtet wird, im Allgemeinen dem vorigen sehr ähnlich, auch in seiner Gefährlichkeit; aber mit Basen chlorsaures und chlorigsaurer Salz in einem andern Verhältniss giebt. Entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kali neben Chlorgas.

4. Die Ueberchlorsäure,  $\ddot{\text{Cl}}$ , bildet mit dem geringsten Wassergehalte weisse nadelförmige Krystalle, die an der Luft etwas rauchen, bei  $+ 45^{\circ}$  C. schmelzen, leicht Wasserdämpfe aufsaugen und mit starkem Zischen sich in Wasser lösen. Im wasserhaltigern Zustande ist sie eine ölige farb- und geruchlose Flüssigkeit, die stark sauer schmeckt, Lackmuspapier röthet, aus der Luft Wasser anzieht, bei  $+ 200^{\circ}$  C. unverändert siedet und deren Dampf Papier entzündet. Sie wird weder von Salzsäure, noch schwefliger Säure, noch Schwefelwasserstoff zersetzt, ist überhaupt das beständigste der Oxyde des Chlors und entwickelt im verdünnten Zustande mit Eisen und Zink Wasserstoffgas. Sie giebt mit Basen lösliche Salze vom Sättigungsverhältnisse 1 : 7; nur das Kalisalz ist sehr schwerlöslich (daher ist sie auch Reagens auf Kali).

Die Ueberchlorsäure entsteht, wenn man chlorigsaurer, chlorsaures chlorigsaurer und zweifach-chlorsaures chlorigsaurer Gas dem Sonnenlichte aussetzt, ferner beim Erhitzen der freien Chlorsäure, ebenso wie auch beim Erhitzen des chlorsauren Kalis, wodurch überchlorsaures Kali erzeugt wird. Letzteres Salz übergiesst man zur Darstellung der Ueberchlorsäure in einer Retorte mit zwei Gewichtstheilen reiner Schwefelsäure, die mit  $\frac{1}{10}$  Wasser verdünnt worden und destillirt im Oelbade bei einer Temperatur von höchstens  $+ 140^{\circ}$  C. Die Rectification des wässerigen Destillats geschieht mit einer 4 bis 5fachen Schwefelsäuremenge.

Die zweifach-überchlorsäure chlorige Säure,  $\ddot{\text{Cl}} \ddot{\text{Cl}}^2$ , bildet sich als röthlichbraune, durch Erhitzen nicht explodirende Flüssigkeit, wenn man chlorigsaurer Gas unter  $+ 20^{\circ}$  C. dem Sonnenlichte aussetzt. Ihr Dampf giebt an feuchter Luft einen starken weissen Rauch.

#### Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoffe.

Der Chlorwasserstoff,  $\text{H Cl}$ , ist ein farbloses, stechend sauer riechendes, coërcibeles Gas vom specifischen Gewichte 1,25.

|                        |         |
|------------------------|---------|
| 1 Volum Chlorgas       | = 2,440 |
| 1 Volum Wasserstoffgas | = 0,069 |
|                        | 2,509   |

$\frac{2,509}{2} = 1,254$ ; also sind die beiden Gase ohne Volumänderung verbunden.

Bei 0° C. lässt sich das Gas unter einem Drucke von 21 Atmosphären zur farblosen Flüssigkeit verdichten. Es röthet Lackmuspapier stark, ist nicht brennbar, verändert sich auch nicht in der stärksten Glühhitze, giebt aber mit Luft gemengt durch eine mit Ziegelstücken gefüllte stark glühende Röhre geleitet Wasserdämpfe und Chlorgas. Brennende Körper erlöschten darin; Kalium und erhitztes Eisen und Zink entziehen dem Gase das Chlor und machen den Wasserstoff frei. Metalloxyde zersetzen sich damit in Chlormetall und Wasser. Das Gas raucht stark an der feuchten Luft, weil es sich begierig mit dem Wasserdampfe verbindet; 1 Volum Wasser verschluckt bei 0° C. 464 Volume Chlorwasserstoffgas (Salzsäure).

Es bildet sich dieses Gas, wenn man gleiche Volume Chlorgas und Wasserstoffgas unter einander gemengt der Lichteinwirkung aussetzt; im Sonnenlichte geschieht die Verbindung unter Feuererscheinung und heftiger Explosion, im Tageslicht allmähig und im Dunkeln gar nicht. Aber Chlorgas, das eine Zeitlang dem Sonnenlichte, zumal den dunkelblauen Strahlen desselben ausgesetzt war, behält auch im Dunkeln seine Fähigkeit, sich mit dem Wasserstoffe zu verbinden, noch einige Zeit; auch geschieht die Vereinigung beider Gase im Dunkeln durch den elektrischen Funken oder unächtes Blattgold.

Darstellung. Man übergießt Kochsalz mit Schwefelsäurehydrat.



84 pct. Schwefelsäure                      167 pct. Schwefelsäure  
 vom Gewichte des Kochsalzes sind erforderlich.

Das Chlorwasserstoffgas wird über Quecksilber aufgefangen.

Die Salzsäure ist das mit Chlorwasserstoffgas mehr oder weniger imprägnirte Wasser. Im gesättigten Zustande bildet sie eine farblose, stechend sauer riechende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,21 bei 0° C., wobei sie 42 pct. Chlorwasserstoff enthält. Die bei der gewöhnlichen Luftwärme dargestellte stärkste Säure hat das specifische Gewicht 1,19 und 38 pct. Chlorwasserstoff und raucht nicht bei jener Temperatur; sie beginnt bei + 60° C. zu sieden, indem sie bei steigendem Siedepunkte fortwährend Chlorwasserstoffgas abgiebt, bis endlich bei + 110° C. der Siedepunkt constant wird und eine Säure vom specifischen Gewichte 1,10 und 20 pct. Chlorwasserstoff (H Cl + 16 H) übergeht. Eine noch schwächere Säure als diese fängt bei einer niedrigeren Temperatur als + 110° C. an zu sieden, entwickelt Wasserdämpfe, indem der Siedepunkt steigt und geht dann bei + 110° C. als 20procentige Säure über. Die letztere ist also die einzige constante Verbindung des Chlorwasserstoffs mit Wasser. — Die Salzsäure schmeckt stark sauer, röthet Lackmuspapier, greift im concentrirteren Zustande organische

Substanzen an, löst viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf, indem Chlormetalle entstehen, und zersetzt sich mit den basischen Metalloxyden unter Bildung von Chlormetall und Wasser, mit Superoxyden und Säuren, die lose gebundenen Sauerstoff haben, unter Erzeugung von Chlormetall (oder einer niedern Oxydationsstufe) in Wasser und Chlorgas.

Die Salzsäure findet sich bisweilen an thätigen Vulkanen; das saure Wasser einiger am Vulkane von Ruiz und von Puracé in Südamerika entspringenden Quellen enthält deutliche Spuren davon.

Wenn man nur Chlorwasserstoff zu einem Versuche darstellen will, dann setzt man die Schwefelsäure nach und nach zum Kochsalz, wodurch eine stürmische Zersetzung stattfindet und der Process nach dem eben gegebenen zweiten Schema erfolgt. Man braucht gar nicht zu erwärmen, oder nur um einen etwa vorhandenen Druck zu überwinden, vorausgesetzt, dass es nicht darauf ankommt, die Zersetzung des Kochsalzes zu vollenden. Will man aber bei der Anwendung des Chlorwasserstoffs im Grossen so ökonomisch als möglich arbeiten, so muss eine vollkommene Zersetzung des Kochsalzes herbeigeführt werden. Man wendet in Glasgefässen (Kolben mit Sicherheitstrichter) 167 pct. Schwefelsäure (nach Schema 2) an, weil die Bildung des zweifachschwefelsauren Natrons die Zerlegung des Kochsalzes bei niedrigerem Hitzegrade, als der Punkt ist, wo das Glas erweicht, gestattet. Bei Anwendung von 83 pct. Schwefelsäure in Glasgefässen würde derselbe Process verlaufen, aber nur die Hälfte des Kochsalzes zerlegt werden. Es ist wegen des starken Steigens der Masse zweckmässig, die anzuwendende Schwefelsäure mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts Wasser zu verdünnen. Man leitet das Chlorwasserstoffgas durch eine kleine Flasche mit Wasser, um Mitgerissenes zu beseitigen, und dann dicht auf die Oberfläche des zu sättigenden Wassers, das kühl gehalten wird. Auf 1 Pfund Kochsalz wird 1 Pfund destillirtes Wasser vorgeschlagen, das sich um  $\frac{1}{3}$  seines Volums ausdehnt und  $1\frac{2}{3}$  Pfund Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 giebt. Die fabrikmässige Darstellung der Salzsäure wird entweder in thönernen oder in gusseisernen, inwendig mit Thon überzogenen Cylindern nach dem ersten Schema vorgekommen. Zur Zersetzung des Kochsalzes dient die rohe, unmittelbar aus den Bleikammern kommende Schwefelsäure; das sich entwickelnde Gas leitet man mittelst thönernen Röhren durch eine Reihe Woulf'scher Flaschen, die zu  $\frac{2}{3}$  mit Wasser gefüllt sind. Die ersten Flaschen enthalten die stärkste aber auch unreinste Säure, die letzten Flaschen zu schwache; bei der nächsten Bereitung werden sie an die Stelle der ersten gerückt. Eine sehr grosse Menge Salzsäure wird als Nebenproduct bei der Sodafabrikation gewonnen. Man mengt hierbei Kochsalz und rohe Schwefelsäure (Schema 1) in geheizten Bleipfannen, vollendet die partielle Zersetzung des Kochsalzes auf einem Flammheerde und leitet Rauch und Chlorwasserstoffgas zusammen durch eine im Freien stehende Reihe grosser Woulf'scher Flaschen mit Wasser bis zu einem hohen, den Zug vermittelnden Schornsteine.

In der gewöhnlichen Salzsäure finden sich mehrere Verunreinigungen. Feuerbeständige Gemengtheile erkennt man durch Abdampfen auf Platinblech; Eisenchlorid, welches meistens die Ursache der gelben Färbung ist, und von den eisernen Retorten herrührt, durch Rothwerden mit Rhodankalium; Chlor, das durch Zersetzung der in der rohen Schwefelsäure enthaltenen Salpetersäure durch Salzsäure entstanden, durch Entfärben einer verdünnten Indigauflösung; schweflige Säure, die durch Einwirkung organischer Verunreinigungen auf die Schwefel-

säure in der Hitze sich erzeugt, aber mit Chlor zugleich nicht vorkommen kann, durch Zinnchlorür und Kupfervitriol (s. schweflige Säure); Schwefelsäure, durch Fällung mittelst Chlorbaryum aus einer stark verdünnten Probe; arsenige Säure, die in der angewandten Schwefelsäure enthalten gewesen sein kann, durch einen gelben Niederschlag mit Schwefelwasserstoff oder die MARSH'sche Arsenikprobe (s. Arsenik).

Die Salzsäure wird in der Chemie und Technik sehr vielfältig benutzt. Häufig dient sie als Auflösungsmittel für Metalle, zur Reinigung benutzter Knochenkohle von Kalk, zur Chlorentwicklung, zur Darstellung des Königswassers u. s. w.

Königswasser ist ein Gemenge von 1 Gewichtstheil starker Salpetersäure mit 2 bis 3 starker Salzsäure oder von Salpeter und Salzsäure oder von Salpetersäure und Kochsalz, das als auflösendes oder oxydierendes Mittel da gebraucht wird, wo jede der beiden Säuren allein nicht wirken würde, z. B. bei der Auflösung des Goldes und Platins. Beim Erwärmen beginnt die gegenseitige Zersetzung der beiden Gemengtheile, die Flüssigkeit bekommt eine gelbe Farbe und röthet nun nicht mehr Lackmuspapier, sondern bleicht es. Es entstehen Wasser, Chlor und salpetersaure salpetrige Säure, durch deren Zersetzung Stickstoffoxyd gebildet wird, das sich mit Chlor in zwei Verhältnissen zu sehr flüchtigen Producten: Bichlorstickstoffoxyd ( $\text{N Cl}_2$ , Chlorunter-salpetersäure) und Chlorstickstoffoxyd ( $\text{N Cl}$ , chloresalpetrige Säure) vereinigen. Letztere scheinen die Hauptursache der Gelbfärbung des Königswassers zu sein. Sowohl das freie Chlor, als die beiden flüchtigen Stickstoffoxydverbindungen bewirken die Auflösung der Metalle als Chlormetalle, während die salpetersaure salpetrige Säure oxydierend wirkt und Stickstoffoxydgas davon geht.

#### Verbindung des Chlors mit dem Stickstoffe.

Der Chlorstickstoff,  $\text{N Cl}_2$ , ist eine gelbe, ölige, die Augen stark reizende, flüchtige Flüssigkeit, die im Wasser untersinkt, ohne sich damit zu mischen, und entweder bis gegen  $+ 100^\circ \text{C}$ . erwärmt oder mit gewissen Körpern (z. B. Phosphor, Baumöl) berührt mit der gewaltsamsten Explosion sich in ihre Bestandtheile zersetzt. Unter Wasser zersetzt er sich allmähig von selbst. Bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in eine Salmiaklösung, indem zugleich Chlorwasserstoff entsteht.

Verbindungen des Chlors mit dem Kohlenstoffe. Man kennt 4 verschiedene Verbindungen derselben: Kohlensuperchlorid, Kohlensuperchlorür, Kohlenchlorid und Kohlenchlorür, von denen die ersten 3 in ihrer Mischung der Kohlensäure, Oxalsäure und dem Kohlenoxyd entsprechen, die erste nur auf indirectem Wege und aus ihr die übrigen drei gewonnen werden können.

1. Das Kohlensuperchlorid,  $\text{C Cl}_2$ , ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,6, die bei  $+ 77^\circ \text{C}$ . siedet, sich mit Wasser nicht mischen lässt, in Alkohol und Aether aber auflöst, von wässerigen Lösungen der Alkalien nicht verändert, von einer alkoholischen Kalisolution aber langsam in Chlorkalium und kohlen-saures Kali umgewandelt wird. Entsteht, wenn trocknes Chlorgas mit dem Dämpfe von trockenem Schwefelkohlenstoff durch ein stark glühendes, mit Porzellanstücken gefülltes Porzellanrohr in eine gut abgekühlte Vorlage geleitet wird. Die in dieser sich verdichtende, aus Kohlensuperchlorid und Chlorschwefel bestehende gelbrothe



Flüssigkeit lässt man zur Zerstörung des letztern längere Zeit mit Kalilösung in Berührung und destillirt nun.

2. Das Kohlensuperchlorür,  $C^2Cl^3$ , bildet farblose, aromatisch-kampherartig riechende Krystalle, die bei  $+ 160^{\circ} C.$  schmelzen und in etwas höherer Temperatur unverändert sublimiren, im Wasser ohne sich zu lösen untersinken, von Aether und Alkohol aber gelöst werden und sich durch Alkalien nicht verändern. Es entsteht aus dem Kohlensuperchlorid, wenn man dessen Dämpfe durch eine glühende Röhre leitet, wodurch ein flüssiges Gemenge von Superchlorür und Chlorid erhalten wird, das in Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, sofort sich in krystallinisches Superchlorür verwandelt. Auch wird es neben Chlorwasserstoff erzeugt, wenn man das Oel des ölbildenden Gases (Chlorelayl,  $H^2C^2Cl^2$ ) im Chlorgase dem Sonnenlichte aussetzt.

3. Das Kohlenchlorid,  $CCl$ , ist eine farblose Flüssigkeit von Eigenschaften, die denen des Superchlorids ähnlich sind; wird im Chlorgase dem Sonnenlichte ausgesetzt Superchlorür und entsteht durch Glühen des Dampfes des vorigen.

4. Das Kohlenchlorür,  $C^2Cl$ , bildet farblose, schwach riechende Krystalle, die bei  $+ 120^{\circ} C.$  ohne zu schmelzen sublimiren, gegen Auflösungsmittel sich wie die übrigen Verbindungen verhalten und gewonnen werden, wenn man die Dämpfe des Kohlenchlorids nochmals durch eine stark glühende Röhre leitet.

Die Chlorkohlensäure,  $COCl$  (d. i. Kohlensäure, in der 1 Mischungsgewicht Sauerstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt ist) erhält man durch Zusammenbringen von 1 Volum trockenem Kohlenoxydgas mit 1 Volum trockenem Chlorgas unter Einwirkung des Sonnenlichts, wodurch 1 Volum dieses Gases entsteht. Es ist ein farbloses, stechend sauer riechendes Gas vom specifischen Gewichte 3,4, das von Wasser in Chlorwasserstoff und Kohlensäure, von Basen in Chlormetall und kohlensaures Salz zersetzt wird.

Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel. Beide Grundstoffe lassen sich direct zu mehreren Verbindungen vereinigen.

1. Das Schwefelchlorür,  $S^2Cl$ , ist eine röthlichgelbe, unangenehm erstickend riechende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,7. Sie siedet bei  $+ 139^{\circ} C.$ , sinkt im Wasser anfangs unter, zersetzt sich aber bald damit in Salzsäure, Schwefel und unterschweflige Säure, welche letztere wieder in Schwefel und schweflige Säure zerfällt, lässt sich aber unverändert mit Schwefelkohlenstoff mischen. Wie dieser löst es in der Wärme viel Schwefel auf und setzt ihn beim Erkalten in Krystallen ab. Man stellt es dar durch Ueberleiten von trockenem Chlorgas über erwärmte Schwefelblumen und Abdestilliren des gewonnenen Products vom aufgelösten Schwefel. — Wird beim Vulkanisiren des Kautschuks gebraucht.

2. Das Schwefelchlorid,  $S^2Cl$ , ist roth, flüssig, vom specifischen Gewichte 1,6, entwickelt beim Erwärmen viel Chlor und kann daher nur in einem Chlorstrom bei  $+ 64^{\circ} C.$  destillirt werden, zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure und unterschweflige Säure u. s. w. und wird durch Uebersättigung des Chlorürs mit Chlor erhalten.

Die Chlorschwefelsäure,  $SO^2Cl$  (d. i. Schwefelsäure, in der 1 Mischungsgewicht Sauerstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt ist), entsteht dadurch, dass ein trockenes Gemenge von schwefliger Säure und Chlor längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Es ist eine farblose, erstickend

riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,7 und  $+ 77^{\circ}$  C. Siedepunkt, die mit Wasser in Salzsäure und Schwefelsäure, mit Basen in Chlor-  
metall und schwefelsaures Salz zerfällt.

Die Chlorunterschweifelsäure,  $S^2O^3Cl^2$  (d. i. Unterschweifelsäure, in der 2 Mischungsgewichte Sauerstoff durch 2 Aequivalente Chlor ersetzt sind), bildet farblose Krystalle, die in Wasser geworfen zischen und sich sehr heftig damit zersetzen; in einer verschlossenen Glasröhre aber nach längerer Zeit von selbst zerfliessen. Die so gewonnene Flüssigkeit zersetzt sich mit Wasser ruhig zu Salzsäure, Schwefelsäure und schwefliger Säure. Entsteht beim Zusammenkommen von Schwefelchlorür und feuchtem Chlorgas.

Verbindungen des Chlors mit dem Phosphor. Auch diese beiden Grundstoffe vereinigen sich direct zu zwei Verbindungen.

1. Das Phosphorsuperchlorür,  $P Cl^3$ , ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,6, die bei  $+ 78^{\circ}$  C. siedet, an der Luft stark raucht, im Wasser anfänglich untersinkt, sich dann aber allmählig damit in Salzsäure und phosphorige Säure zersetzt. Man erhält es durch langsames Ueberleiten von trockenem Chlorgas über stark erhitzten Phosphor.

2. Das Phosphorsuperchlorid,  $P Cl^5$ , ist eine weisse krystallinische Masse, die noch unter  $+ 100^{\circ}$  C. unzersetzt sublimirt, stark an der Luft raucht und mit Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure zerfällt. Entsteht durch Einwirkung des trocknen Chlors auf voriges.

Die Chlorphosphorsäure,  $PO^2 Cl^3$  (d. i. Phosphorsäure, in der 3 Mischungsgewichte Sauerstoff durch 3 Aequivalente Chlor ersetzt sind), bildet sich unter Entweichen von Chlorwasserstoff, wenn Phosphorsuperchlorid der allmählichen Einwirkung der feuchten Luft ausgesetzt wird. Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,7, die an der Luft raucht und sich mit Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure verwandelt.

Verbindung des Chlors mit dem Bor.

Das Borsuperchlorid,  $B Cl^3$ , ist ein farbloses Gas vom specifischen Gewichte 4,1, das an der Luft stark raucht und durch Wasser in Salzsäure und Borsäure zersetzt wird. Entsteht durch Ueberleiten von trockenem Chlor über erwärmtes Bor oder, mit Kohlenoxydgas gemengt, über ein inniges, stark glühendes Gemenge von wasserfreier Borsäure und Kohle.

Verbindung des Chlors mit dem Kiesel.

Das Kieselsuperchlorid,  $Si Cl^3$ , ist eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,5, die bei  $+ 59^{\circ}$  C. siedet, an der Luft stark raucht und in Berührung mit Wasser in Salzsäure und gallertartiges Kieselsäurehydrat zerfällt. Wird ebenso dargestellt wie Borsuperchlorid.

### Das Brom. *Bromium*. B. 499,81.

Vorkommen. Das Brom findet sich nur sparsam und zwar niemals im freien, sondern stets im chemisch verbundenen Zustande, als Brommagnesium und Bromnatrium, hauptsächlich im Meerwasser und in manchen Soolquellen (Kreuznach), dann auch in noch geringerer Menge im Steinsalze, in einem sehr seltenen mexicanischen Silbererze und in Spuren selbst in den Steinkohlen. Aus dem Meerwasser gelangt es in die Pflanzen und manche Thiere der See.

Eigenschaften. Das Brom ist eine grünlich-schwarze Flüssigkeit, die in dünnen Schichten dunkelroth ist, das specifische Gewicht = 3 hat, chlorähnlich riecht, die Haut angreift, in tiefer Temperatur zu einer bleigrauen, halbmetallisch glänzenden und krystallinisch-blätterigen Masse erstarrt, an der Luft schon rothe Dämpfe liefert, die Lackmuspapier bleichen, und bei  $+ 63^{\circ}$  C. siedet. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist 5,4. 1 Gewichtstheil Brom löst sich in 33 Gewichtstheilen Wasser zu einer rothen, nach Brom riechenden und bleichenden Flüssigkeit; in der Kälte krystallisirt rothes Bromhydrat,  $\text{H}^{10}\text{Br}$ , heraus. Das Brom verbindet sich mit Schwefel, Phosphor, Chlor und Metallen direct und giebt überhaupt Verbindungen, die denen des Chlors analog gemischt sind. Man erkennt es nach dem Verdrängen desselben aus seinen Verbindungen durch erwärmte Schwefelsäure oder Salpetersäure oder Chlorwasser, an der Farbe und Bleichkraft seines Dampfes, oder an der rothen Farbe, die damit geschüttelter Aether annimmt; die in Wasser auflöselichen Verbindungen, welche elektronegatives Brom enthalten, geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, schwach ins Gelbliche ziehenden Niederschlag, der sich schwerer in Ammoniak löst, als Chlorsilber, aber mit Chlorwasser übergossen röthlichbraun wird und Bromdämpfe entwickelt. Will man in Brommetallen eingemengte Chlormetalle nachweisen, so vermengt man die trockne Probe mit trockenem chromsaurem Kali und destillirt sie in einer kleinen Retorte mit rauchender Schwefelsäure. Die übergehenden rothen Dämpfe sind nun entweder reines Brom oder, wenn Chlormetall vorhanden war, jenes vermengt mit chromsaurem Chromsuperchlorid. Ammoniak giebt mit jenem eine farblose Auflösung von Bromammonium, mit diesem eine gelbe von chromsaurem Ammoniak.

Darstellung. Gewöhnlich bedient man sich dazu der Mutterlaugen der Salinen. Enthalten diese Brommagnesium, so ist es zweckmässig, dasselbe vor dem Eindampfen durch Kalkmilch zu zersetzen, und dann die klare Lauge möglichst stark zu concentriren. Man destillirt sie dann bei gelinder Wärme mit einem geringen Zusatz von Braunstein und Schwefelsäure, so lange noch Bromdämpfe kommen und vermeidet die Bildung von Chlorgas.

Gebrauch. Es wird in der Daguerreotypie und einige seiner Verbindungen auch in der Arzneikunde gebraucht.

#### Verbindung des Broms mit dem Sauerstoffe.

Die Bromsäure,  $\text{Br}$ , ist im wasserhaltigen Zustande eine farblose, ölige Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke. Schon bei  $+ 100^{\circ}$  C. zerfällt sie in Bromdampf und Sauerstoffgas. Schweflige Säure giebt damit Schwefelsäure und Brom, Schwefelwasserstoff Wasser, Schwefel und Brom, Salzsäure Wasser und Chlorbrom. Sie scheidet sich als schwerlösliches bromsaures Kali ab, wenn man Brom in Kalilauge löst, während Bromkalium aufgelöst bleibt. Ebenso kann man mit Baryterdehydrat verfahren, um bromsaure Baryterde zu gewinnen. Aus dieser stellt man, durch Zersetzung mit Schwefelsäure die Bromsäure dar. Die bromsauren Salze entwickeln beim Erhitzen Sauerstoffgas und werden Brommetalle, mit Schwefelsäure geben sie Brom und Sauerstoff, mit brennbaren Körpern explodiren sie heftig durch einen Schlag.

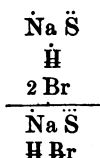
#### Verbindung des Broms mit dem Wasserstoffe.

Der Bromwasserstoff,  $\text{H Br}$ , ist ein farbloses, sauer riechendes und an der Luft stark rauchendes, coërcibeles Gas vom specifischen Gewichte 2,7.

|                        |   |       |
|------------------------|---|-------|
| 1 Volum Wasserstoffgas | = | 0,069 |
| 1 „ Bromdampf          | = | 5,400 |
|                        |   | 5,469 |

$\frac{5,469}{2} = 2,735$ , also haben sich seine Bestandtheile ohne Verdichtung verbunden.

In einem Bade von fester Kohlensäure und Aether unter der Luftpumpe wird es zuerst flüssig und dann zur festen, farblosen krystallinischen Masse. Das Bromwasserstoffgas wird vom Wasser stark verschluckt und giebt damit die farblose rauchende Bromwasserstoffsäure, die durch Chlor, ebenso wie das Gas, in Chlorwasserstoff und Brom zersetzt wird und mit manchen Metallen Brommetalle und Wasserstoffgas, mit Metalloxyden aber Brommetalle und Wasser giebt. — Das Bromwasserstoffgas wird durch Zusammenbringen von 6 Gewichtstheilen schwefeligen Natrons, 3 Brom und 1 Wasser dargestellt und entweder über Quecksilber aufgefangen oder zur Bereitung der wässerigen Säure in Wasser geleitet.



Verbindung des Broms mit dem Stickstoffe.

Der Bromstickstoff,  $\text{N Br}^3$ , ist eine dunkelrothe, sehr explosive Flüssigkeit, die aus Chlorstickstoff, der mit etwas Wasser bedeckt ist, entsteht, wenn man Bromkaliumlösung zusetzt, wodurch sich Chlorkalium bildet und in dem Wasser auflöst.

Verbindung des Broms mit dem Schwefel.

Der Bromschwefel ist eine braunrothe, ölige Flüssigkeit, die mit Wasser sich in Bromwasserstoff, schweflige Säure und Schwefel zersetzt, freien Schwefel und auch freies Brom löst und durch directes Zusammenbringen von Brom und Schwefel erhalten wird.

Verbindungen des Broms mit dem Phosphor. Es giebt deren 2, die durch directe Einwirkung beider Grundstoffe aufeinander entstehen.

1. Das Phosphorsuperbromür,  $\text{P Br}^3$ , ist eine farblose, bei  $+ 175^\circ \text{C}$ . siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure zersetzt und erhalten wird, wenn man Phosphor in kleinen Stückchen in ganz trocknes, stark abgekühltes Brom bringt, bis die flüssige Masse farblos geworden ist.

2. Das Phosphorsuperbromid,  $\text{P Br}^5$ , ist eine gelbe, feste krystallinische Masse, schmelzbar zur rothen Flüssigkeit, giebt beim stärkern Erhitzen rothe Dämpfe, die zu gelben Krystallen erstarren. Raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser zu Bromwasserstoff und Phosphorsäure. Entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf flüssiges Superbromür.

Verbindung des Broms mit dem Kiesel.

Das Kieselsuperbromid,  $\text{Si Br}^3$ , ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 2,8, die bei  $- 12^\circ \text{C}$ ., erstarrt, bei  $+ 153^\circ \text{C}$ . siedet, durch Wasser in Bromwasserstoff und Kiesel-

säure zersetzt und durch Glühen von Kieselsäure und Kohle in Bromdampf dargestellt wird.

#### Verbindung des Broms mit dem Chlor.

Das Chlorbrom ist eine rothgelbe, durchdringend riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit, die röthlichgelbe Dämpfe ausstösst, sich leicht in Wasser löst und Lackmuspapier bleicht. In der Kälte scheidet sich aus der gesättigten wässrigen Lösung gelbes krystallinisches Chlorbromhydrat aus. Die wässrige Lösung des Chlorbroms zersetzt sich beim Schütteln mit Aether; letzterer nimmt Brom auf, und im Wasser findet sich Salzsäure. Mit alkalischen Lösungen geschüttelt entsteht Chlormetall und bromsaures Salz. Das Chlorbrom entsteht, wenn Brom und Chlor zusammengebracht werden.

#### Das Jod. *Jodum.* J. 793,00.

Vorkommen. Das Jod ist ein Begleiter des Broms und findet sich in denselben Verbindungen und in denselben Körpern wie jenes. Im Meerwasser selbst ist es jedoch kaum nachzuweisen, wohl aber in verschiedenen pflanzlichen und thierischen Seeproducten, wie im Seetang, dem Badeschwamm und dem Leberthran mehrerer Fische.

Eigenschaften. Das Jod krystallisirt in Rhombenachtflächern von bläulicheisenschwarzer Farbe, ist halbmatt glänzend, sehr weich, hat das specifische Gewicht 4,9, verdunstet schon bei der gewöhnlichen Luftwärme unter Verbreitung eines eigenthümlichen chlorähnlichen Geruches, wirkt giftig im lebenden Körper, in geringer Menge zertheilt es Drüsenanschwellungen. Es schmilzt bei  $+ 107^{\circ}$  C. und siedet bei  $180^{\circ}$  C., indem es einen purpurvioletten Dampf vom specifischen Gewichte 8,7 giebt, aus dem beim Abkühlen sich glänzende Krystallblättchen absetzen. In Wasser ist es sehr wenig mit röthlichgelber Farbe löslich; die Auflösung bleicht nicht das Lackmuspapier, entwickelt auch nicht im Sonnenlichte Sauerstoff, verliert in ihm aber doch allmählig die Farbe, indem Jodwasserstoff und Jodsäure gebildet werden. Wässrige Lösungen von Jodkalium, Jodwasserstoff und Alkohol (Jodtinctur) lösen Jod in reichlicher Menge mit brauner, Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe. Es verbindet sich direct mit Schwefel, Phosphor, Chlor, Brom und den Metallen, löst sich ohne Farbe in den Alkalien auf, indem Jodmetall und jodsaures Salz entstehen, ist aber ein schwächerer Salzbildner als Chlor und Brom und wird daher durch beide aus seinen Verbindungen frei gemacht. Es verbindet sich auch mit organischen Körpern und färbt sie braun (z. B. die Haut); nur mit Stärke giebt es röthliche bis schwarzblaue Verbindungen. Lösliche Jodverbindungen (worin elektronegatives Jod) geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen hellgelben käsigen, in Salpetersäure und Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Salpetersaures Palladiumoxydul erzeugt darin selbst bei starker Verdünnung einen schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür. Salpetersäure, die etwas salpetersaure salpetrige Säure enthält, oder Chlorwasser giebt einen schwarzen Niederschlag von Jod; schweflige Säure und Kupfervitriol, oder letzterer mit einem grossen Ueberschuss von Eisenvitriol gemischt geben einen weissen Niederschlag von Kupferjodür. Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure giebt freies Jod, das sich durch die Farbe seiner Dämpfe erkennen lässt. Sehr kleine Mengen erkennt man gewöhnlich durch Roth- oder Blauwerden des Stärkekleisters nach dem

Zersetzen der Verbindung durch salpetersaure salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure oder vorsichtig, nicht im Ueberschusse, zugesetztes Chlorwasser. Auch kann man die Verbindung auf mit Kleister bestrichenes Papier giessen und durch eine schwache galvanische Kette mit Platinpolen einen galvanischen Strom hindurchleiten, wodurch man an einem Pole die Färbung des Kleisters wahrnimmt. Da das salpetersaure Natron häufig Jodverbindungen enthält, so geht Jod in alle damit dargestellten Präparate, in die Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. über, wesshalb man bei den Prüfungen auf Jod sich zuvor von der völligen Abwesenheit des Jods in den anzuwendenden Reagenzien zu überzeugen hat.

Darstellung. Hauptsächlich wird das Jod aus Seetangasche, die man an der Küste von Irland und auf den Hebriden gewinnt und Kelp nennt, oder aus dem auf dieselbe Weise an der westfranzösischen Küste gewonnenen Varec abgeschieden. In Glasgow laugt man zuvörderst den gröblich zerkleinerten Kelp aus, concentrirt die Lauge unter Ausschöpfen des sich aussondernden Kochsalzes, schwefel- und kohlen-sauren Natrons und lässt durch Abkühlen Chlorkalium, das die Hauptmasse der löslichen Bestandtheile des Kelps ausmacht, auskrystallisiren. Die dabei abfallende Mutterlauge wird wiederholt ebenso behandelt, bis sie nichts Krystallisirbares mehr giebt. Die zuletzt bleibende Mutterlauge — Jodlauge — wird mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch die kohlen-sauren und unterschweflig-sauren Alkalien, sowie Schwefelalkalimetall zersetzt werden, und einige Tage der Ruhe überlassen, wobei schwefelsaures Natron anschießt. Die vom Glaubersalz abgelassene saure Flüssigkeit bringt man in bleierne Destillirgefäße, die im Wasserbade liegen, versetzt sie mit Braunstein, erwärmt und fängt die sich entwickelnden Joddämpfe in gläsernen Ballons auf. Die Schwefelsäure hat aus den Jodmetallen Jodwasserstoff gebildet, der wiederum durch das mittelst Braunstein und Schwefelsäure aus den Chlormetallen entwickelte Chlor in Chlorwasserstoff und Jod zersetzt wird. — In Frankreich erhält man aus dem Varec auf dieselbe Weise eine Jodlauge, nachdem man Kochsalz, schwefelsaures Kali und Chlorkalium durch Eindampfen und Krystallisiren gewonnen; zersetzt auch die darin enthaltenen kohlen-sauren, unterschweflig-sauren Salze und Schwefelmetalle durch Schwefelsäure, leitet aber nun zur unmittelbaren Abscheidung des Jods einen Strom Chlorgas hindurch mit Vermeidung eines Ueberschusses. Das gefällte Jod wird gesammelt, mit Wasser abgewaschen, getrocknet und aus ganz im Sandbade liegenden Retorten in Vorlagen sublimirt. Die Mutterlauge, aus der sich das Jod abschied, enthält noch Brommetalle, wesshalb man sie eintrocknet und durch Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure Brom daraus gewinnt. — Weil bei der Einäscherung des Seetangs eine nicht unbedeutende Menge der Jodmetalle verflüchtigt oder zersetzt wird, so ist auf eine directe Gewinnung des Jods aus Seetang schon hingewiesen worden. Man schneidet zu diesem Zwecke den Seetang auf einem Rübenschneider und lässt ihn gähren, wodurch er dergestalt erweicht, dass man ihn leicht pressen und aus dem Saft, der die grösste Menge des Jods enthält, das Jod fällen kann. Der getrocknete Pressrückstand lässt sich leicht verkohlen und aus der Kohle durch Auslaugen noch eine schwache Jodlauge gewinnen. — Auch aus Jodkalium enthaltendem Wasser, das zu Bädern gebraucht worden, lässt sich am besten das Jod als Kupferjodür fällen, aus dem man entweder durch Erhitzen mit Braunstein oder mit Schwefelsäure und Braunstein das Jod isoliren kann.

Gebrauch. Das Jod wird, besonders in seinen Verbindungen, als wichtiges Arzneimittel benutzt; dann ist es auch in der Daguerreotypie und Photographie unentbehrlich. Ferner gründet sich auf die Leichtigkeit, womit es durch andere Körper aus seinen Verbindungen verdrängt wird, eine Methode der Maassanalyse (Volumetrie), die für viele Fälle anwendbar ist. Wenn nämlich Jod, schweflige Säure und Wasser zusammenkommen, so entstehen durch Wasserzersetzung Jodwasserstoff und Schwefelsäure; diese Umwandlung geschieht aber der reciproken Wahlverwandtschaft jener Körper wegen nur dann vollständig, wenn der Gehalt an schwefliger Säure im Wasser höchstens 0,05 Gewichtsprocent ausmacht. Man gebraucht nun zu diesen Maassanalysen eine Auflösung von Jod in Jodkalium von bekanntem Jodgehalte (eine titrirte Jodauflösung), eine Auflösung von schwefliger Säure in Wasser, die aber noch unter 0,05 Gewichtsprocenten schwefliger Säure haben muss, und eine Auflösung von 1 Gewichtstheil Jodkalium in 10 Wasser.

Die Jodauflösung bereitet man dadurch, dass man eine genau abgewogene Menge wohlgereinigten und trocknen, umsublimirten, mit destillirtem Wasser zerriebenen und ausgewaschenen, auf Chlor und Bromgeprüften, über Chlorcalcium getrockneten Jods in einer starken Jodkaliumlösung löst und so stark verdünnt, dass in 1 Cubik-Centimeter Lösung nur 0,005 Gramme Jod enthalten sind, wesshalb man, wenn  $g$  das Gewicht des Jods in Grammen bedeutet (1 Gramme ist = 1 CC. destillirtes Wasser) durch  $\frac{g}{0,005}$  die Anzahl Cubikcentimeter Flüssigkeit erhält, die man durch Verdünnung herzustellen hat. Da man sich bei Maassanalysen eines in 100 gleiche Raumtheile (Grade) getheilten Cylinders (Bürette) bedient, dessen Grade gewöhnlich 0,5 CC. Rauminhalt haben und noch in  $\frac{1}{10}$  getheilt sind, so enthält also jeder Bürettengrad eine aufgelöste Jodmenge  $a = 0,0025$  Gr.

Man leitet nun gewaschenes schwefligsaures Gas in ein bedeutendes Quantum luftfreien destillirten Wassers, füllt von dieser wässerigen schwefligen Säure eine kleine Maassflasche voll ab und verschliesst die übrige Säure sorgfältig vor dem Luftzutritt. Die Maassflasche voll verdünnt man mit einer grossen Menge destillirten Wassers und prüft nun den Säuregehalt folgendermaassen. Man misst von der verdünnten Säure 100 Bürettengrade ab, giesst den Inhalt in ein Becherglas, versetzt mit etwas ganz dünner Kleisterbrühe, füllt die Bürette mit Jodlösung und tröpfelt so lange davon zu der verdünnten Säurelösung, bis sich eben eine Bläuung des Kleisters wahrnehmbar macht. Sind nun dazu  $t$  Bürettengrade Jodlösung erforderlich gewesen und bedeutet  $J$  das Aequivalent des Jods,  $\bar{S}$  aber das Mischungsgewicht der schwefligen Säure,  $a$  aber 0,0025, so ist  $\frac{0,03 J}{a t \bar{S}}$  die Anzahl der kleinen Maassflaschen voll wässriger schwefliger Säure, die man der verdünnten Säure noch zuzugeben hat, um eine Probesäure von etwa 0,03 Gewichtsprocent schwefliger Säure zu erhalten.

Mittelst dieser Probeflüssigkeiten vollführt man nun die Maassanalyse auf folgende Weise, die an der Analyse eines käuflichen Jods, eines Chlorwassers, einer wässerigen schwefligen Säure und eines Schwefelwasserstoffwassers erläutert werden soll.

Die abgewogene Probe Jod löst man in einem Becherglase in der Jodkaliumlösung vollständig auf. Man giesst nun so viel abgemessene Cylinder (n) voll Probesäure zu, bis die braune Farbe völlig verschwunden ist. Jedesmal wird der Cylinder mit Wasser nachgespült und mit der Probesäure gereinigt. Die zerstörte Jodmenge x ergibt sich aus der Bestimmung der zuviel zugesetzten Probesäure. Man setzt Kleisterlösung zu und dann aus der Bürette von der Jodlösung, bis angehende Bläuung eintritt. Wenn dazu t, Bürettengrade erforderlich waren: so beträgt die zu Zerstörung von n Maasscylindern voll Probesäure erforderliche Jodmenge  $x + at$ . Man bestimmt ebenso, wieviel Bürettengrade (t) erforderlich waren, um 1 Maasscylinder voll Probesäure zu zerstören, was also at Jod erfordert, demnach n Cylinder voll nat Jod. Es ist also  $x + at = nat$ , und  $x = a(nt - t)$ . War das Gewicht der Jodprobe A, so enthält sie in Gewichtsprocenten reines Jod (x)  $A : a(nt - t) = 100 : x$ , also  $x = \frac{100a}{A}(nt - t)$ ; und wenn man  $\frac{100a}{A} = 1$  setzt, d. h. 100 a Gr. von der Jodprobe genau abwägt: so giebt die Differenz  $nt - t$ , den Jodgehalt der Probe in Procenten an.

Eine abgewogene Menge (A) Chlorwasser wird zur Jodkaliumlösung gegossen und das freigemachte Jod, das dem Chlorgehalte äquivalent ist, volumetrisch bestimmt. Ist der Chlorgehalt x, die Äquivalente des Jods = J und des Chlors = Cl, so ist

$$J : Cl = a(nt - t) : x, \text{ woraus } x = \frac{aCl}{J}(nt - t);$$

in Gewichtsprocenten ist also in A Chlorwasser Chlor enthalten

$$A : \frac{aCl}{J}(nt - t) = 100 : x, \text{ also } x = \frac{100aCl}{AJ}(nt - t);$$

wiegt man hier anstatt A wieder  $\frac{100aCl}{J}$  Chlorwasser ab, so erhält man die Gewichtsprocente unmittelbar aus der Differenz  $nt - t$ .

Wässrige schweflige Säure muss man mit einer abgemessenen luftfreien Wassermenge sehr stark verdünnen, so dass man das Volum P CC. erhält. Davon misst man wiederum p CC. ab, versetzt diese mit Kleisterlösung und bestimmt mit der Jodlösung die Jodmenge at. Ist nun das Mischungsgewicht der schwefligen Säure = S und das Äquivalent des Jod = J, so ist die in p CC. enthaltene Menge schwefliger Säure (x)  $J : S = at : x$ , also  $x = \frac{atS}{J}$ ; die aber in P CC. enthaltene Menge x'

$$p : P = \frac{atS}{J} : x', \text{ also } x' = \frac{P.atS}{pJ};$$

Hat man die Probe vor dem Verdünnen abgewogen (A), so ist ihr Procentgehalt (x'') an schwefliger Säure  $x'' = \frac{100P.atS}{ApJ}$ ;

Ganz ebenso verfährt man mit Schwefelwasserstoffwasser; x' ist hier  $= \frac{P.atH}{pJ}$ ;



und

$$x'' = \frac{100 \text{ P. at } \overset{\text{H}}{\text{J}}}{\text{A p } \overset{\text{H}}{\text{J}}};$$

Diese volumetrische Methode ist überhaupt auf alle solche Substanzen anwendbar, durch die entweder unmittelbar oder mittelbar aus dem Jodkalium Jod frei gemacht werden kann.

Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoffe. Es sind deren 2 bekannt.

1. Die Jodsäure,  $\overset{\text{H}}{\text{J}}$ , bildet im wasserfreien Zustande kleine weisse glänzende Krystallblättchen; als  $\overset{\text{H}}{\text{H}} \overset{\text{H}}{\text{J}}$  zweigliedrige farblose Krystalle, die sich in Wasser leicht auflösen, Lackmuspapier stark röthen, aber nur aus einer Salpetersäure oder Schwefelsäure enthaltenden Auflösung krystallisiren, bei  $+ 170^\circ \text{ C.}$  alles Wasser verlieren, dann schmelzen und sich in Jod und Sauerstoff zersetzen. Oxydirt viele Metalle, nicht aber Gold und Platin, zersetzt sich mit schwefliger Säure in Jod und Schwefelsäure, mit Schwefelwasserstoff in Jod, Wasser und Schwefel, mit Jodwasserstoff in Wasser und Jod, mit Salzsäure in Jodsuperchlorür, Wasser und Chlor, mit salpetriger und phosphoriger Säure in Jod und Salpeter- oder Phosphorsäure. Mit Basen giebt sie Salze, die den chloresauren ähneln, wie diese durch Erhitzung Sauerstoff geben und Jodmetalle hinterlassen, und durch den Einfluss der oben genannten Reagenzien ebenfalls zersetzt werden. Enthält ein Jodmetall eine Spur eingemengtes jodsaures Salz, so wird Kleisterpapier beim Zusatz von Salzsäure dadurch gebläut. — Die Jodsäure entsteht aus Jod durch Oxydation mit der stärksten Salpetersäure, oder durch die Einwirkung von Chlor und Wasser, oder von chloresaurem Kali, Wasser und Salpetersäure, kann durch Barytsalze gefällt und aus dem jodsauren Baryt durch Schwefelsäure freigemacht werden.

2. Die Ueberjodsäure,  $\overset{\text{H}}{\text{J}}$ , bildet mit  $5\overset{\text{H}}{\text{H}}$  farblose, zerfliessliche Krystalle, die bei  $+ 130^\circ \text{ C.}$  schmelzen, bei  $+ 200^\circ \text{ C.}$  aber Wasser und Sauerstoff verlieren und Jodsäure hinterlassen. Sie wird ebenfalls durch die bei der Jodsäure genannten Reagenzien zersetzt, giebt mit Basen schwer lösliche Salze und wird erzeugt dadurch, dass man in ein Gemenge von Aetznatron und jodsaurem Natron in der Wärme Chlorgas leitet, wodurch Chlor-natrium und überjodsaures Natron gebildet werden, von denen letzteres sich wegen seiner Schwerlöslichkeit ausscheidet. Durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt erhält man überjodsaures Silberoxyd  $\text{Ag}^2 \overset{\text{H}}{\text{J}} + 3\overset{\text{H}}{\text{H}}$ , das in Salpetersäure gelöst und gelinde eingedampft pomeranzengelbes, überjodsaures Silberoxyd  $\text{Ag} \overset{\text{H}}{\text{J}}$  giebt; letzteres zersetzt sich beim Behandeln mit kaltem Wasser in aufgelöste Ueberjodsäure und das Salz  $\text{Ag}^2 \overset{\text{H}}{\text{J}} + 3\overset{\text{H}}{\text{H}}$ ; die Auflösung zuerst im Wasserbade, dann unter der Luftpumpe verdampft liefert die wasserhaltigen Krystalle.

Verbindung des Jods mit dem Wasserstoffe.

Der Jodwasserstoff,  $\text{H} \overset{\text{H}}{\text{J}}$ , ist ein farbloses, stechend riechendes, Lackmuspapier stark röthendes, an der Luft rauchendes Gas vom specifischen Gewichte 4,4, das durch starke Abkühlung flüssig, durch noch grössere Kälte fest gemacht werden kann. Es wird sehr lebhaft vom Wasser verschluckt,

wodurch Jodwasserstoffsäure entsteht, die im concentrirtesten Zustande 11 Mischungsgewichte Wasser enthält und bei  $+ 126^{\circ}$  C. siedet. Sie ist farblos, röthet Lackmuspapier stark, färbt sich aber durch Luftberührung allmähig braun, indem Wasserstoff oxydirt und Jod frei, in der übrigen Jodwasserstoffsäure aber aufgelöst bleibt. Endlich krystallisirt Jod in grossen Krystallen heraus. Oxydirende Substanzen zersetzen das Gas und die wässrige Säure sehr leicht; Metalle werden unter Wasserstoffentwicklung davon aufgelöst, Metalloxyde in Jodmetalle und Wasser verwandelt. — Das Gas erhält man entweder durch Zusammenbringen von Jodphosphor und Wasser, wodurch Jodwasserstoffgas und phosphorige Säure entstehen, oder durch Erwärmen eines Gemenges von schwefligsaurem Natron, Jod und Wasser, wodurch Jodwasserstoff und schwefelsaures Natron gebildet wird. Die wässrige Säure bereitet man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in dem man fein zerriebenes Jod durch Umrühren suspendirt erhält; durch Erwärmen vertreibt man überschüssigen Schwefelwasserstoff und durch Filtration den Schwefel.

#### Verbindung des Jods mit dem Stickstoffe.

Das Jodstickstoff-Ammoniak,  $\text{N J}^3 + \text{N H}^3$ , ist ein schwarzes Pulver, das selbst durch leise Berührung heftig explodirt, sich mit Salzsäure in Chlorammonium und Jodchlorür ohne Gasentwicklung zersetzt. Entsteht, wenn zerriebenes Jod mit Ammoniak digerirt, oder eine alkoholische Jodtinctur mit starkem Ammoniak und dann mit Wasser versetzt wird.

#### Verbindung des Jods mit dem Schwefel.

Der Jodschwefel entsteht durch Zusammenschmelzen beider Stoffe. Bei gleichen Mischungsgewichten ist die Masse grau und krystallinisch strahlig. Ist in Wasser unlöslich, verliert aber schon an der Luft Jod und zersetzt sich in grösserer Hitze.

Verbindungen des Jods mit dem Phosphor. Es sind deren 2 bekannt.

1. Das Phosphorjodid,  $\text{P J}^2$ , bildet hellpommeranzengelbe Krystalle, die bei  $+ 110^{\circ}$  C. schmelzen und beim Benetzen mit Wasser in Jodwasserstoffgas, phosphorige Säure und Phosphor sich zersetzen. Entsteht durch Auflösen von 1 Aequivalent Phosphor in Schwefelkohlenstoff, Zusatz von zwei Aequivalenten Jod und starkes Abkühlen.

2. Das Phosphorsuperjodür,  $\text{P J}^3$ , bildet dunkelrothe, zerfliessliche Krystalle, die bei  $+ 55^{\circ}$  C. schmelzen, beim Erstarren wieder anschiessen. Zersetzt sich mit Wasser in Jodwasserstoff und phosphorige Säure. Erhalten durch Auflösen von 1 Aequivalent Phosphor und 3 Aequivalenten Jod in Schwefelkohlenstoff und Einstellen in eine Kältemischung.

Jod und Phosphor lassen sich übrigens in allen Verhältnissen unter Luftabschluss zusammenschmelzen, und alle diese Jodphosphore sind durch Wasser zersetzbar und zur Darstellung des Jodwasserstoffs gleich gut geeignet.

Verbindungen des Jods mit dem Chlor. Es giebt deren 2.

1. Das Jodchlorür,  $\text{J Cl}$ , ist eine rothbraune, ölige Flüssigkeit von stechendem, die Augen reizendem Geruche, bleicht Lackmuspapier, zieht aus der Luft Wasser an und löst sich leicht darin, zersetzt sich durch Erhitzung in sich verflüchtigendes Jodsuperchlorür und zurückbleibendes Jod, und giebt mit wässrigem Ammoniak Chlorammonium und Jodstickstoff-Ammoniak. Entsteht durch Einwirkung von Chlorgas, oder Königswasser auf Jod.

2. Das Jodsüberchlorür,  $\text{JCl}_3$ , ist fest und pomeranzengelb, schmilzt über  $+ 20^\circ\text{C}$  und krystallisirt beim Abkühlen, löst sich mit tiefgelber Farbe im Wasser und wird durch Schwefelsäure wieder daraus verdrängt. Es entsteht bei der Zersetzung der Jodsäure durch Salzsäure und wird durch langdauernde Einwirkung des Chlors auf das Jodchlorür erhalten.

Verbindungen des Jods mit dem Brom. Auch hiervon kennt man 2.

1. Das Jodbromür ist rothbraun, sublimirbar in Krystallen.
2. Das Jodsüberbromid ist eine dunkelbraune Flüssigkeit, die im Wasser sich leicht auflöst und in der Kälte ein krystallisiertes Hydrat absetzt. Beide entstehen durch directes Zusammenbringen von Jod und Brom.

### Das Fluor. *Fluor.* F. 117,72.

Vorkommen. Das Fluor findet sich nicht im freien Zustande, sondern nur mit Metallen, namentlich Calcium, verbunden als Flussspath und in einigen seltner Mineralien im Mineralreiche; dann aber auch als Fluorcalcium in sehr geringer Menge im Wasser, in Pflanzen und im Thierkörper (Knochen, Zähne.)

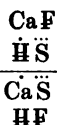
Eigenschaften. Das Fluor ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, das Pflanzenfarben nicht zerstört, Platin und Gold gar nicht, Glas nur schwach, aber alle andern Metalle stark angreift und Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoff und Entwicklung von Sauerstoffgas zersetzt. Es besitzt eine grosse Neigung mit den Metallen Doppel-Haloïdsalze zu bilden, giebt mit Silber ein zerfliessliches und mit Calcium ein fast unlösliches Salz, während die übrigen Salzbildner mit jenem unlösliche und mit diesem zerfliessliche Salze liefern. Wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung hat man bis jetzt nur wenige Verbindungen desselben mit den Nichtmetallen (mit Wasserstoff, Bor und Kiesel) erzeugen können; die Fluormetalle aber erhält man mittelst des Fluorwasserstoffs.

Zur Darstellung des Fluors kann man sich nur der Flussspathgefässe bedienen. Ein solches, aus einem Stücke hohlgeschliffenes, eiförmiges Gefäss wird äusserlich mit Draht bestrickt, um es vor dem Zerspringen zu sichern und in seiner oben befindlichen Oeffnung mit einem massiven Flussspathpfropf versehen. Man füllt das Gefäss zuerst mit trockenem Chlorgas, bringt dann wasserfreies Fluorsilber (aus Silberoxyd und Flusssäure bereitet) schnell hinein, setzt sogleich den Pfropf auf und erwärmt gelinde, um die Zersetzung des Fluorsilbers in Chlorsilber und Fluorgas zu fördern. Dann vertauscht man schnell den massiven Pfropf mit einem grossen hohlen, in dessen Wände 2 gegeneinander überliegende farblose Flussspathplatten eingekittet sind, und dessen Höhlung man vorher mit einem massiven Flussspathcylinder ausgefüllt hatte. Letzterer fällt beim Aufsetzen des hohlen Pfropfs in das Entwicklungsgefäss hinab und hinterlässt die Höhlung für die Aufnahme des Fluorgases, das man nach dem Abziehen des Pfropfs durch Unterschieben einer abgeschliffenen Flussspathplatte absperren und zu Versuchen, freilich in sehr kleinem Maassstabe, verwenden kann. Das übrige Fluorgas treibt man auf dieselbe Weise so lange aus dem eiförmigen Gefässe, als noch Cylinder in ihm Platz finden.

## Verbindung des Fluors mit dem Wasserstoffe.

Der Fluorwasserstoff,  $\text{HF}$ , ist ein farbloses, stechend sauer riechendes, für die Lungen äusserst schädliches Gas, das bei  $-12^{\circ}\text{C}$  noch nicht tropfbar flüssig wird. Es raucht stark an der Luft, wird vom Wasser, das sich dabei stark erwärmt, begierig verschluckt, und bildet mit der geringsten Wassermenge eine farblose, sehr sauer riechende, stark rauchende Flüssigkeit (Flusssäure), die schon bei  $+15^{\circ}\text{C}$  siedet und auf der Haut schmerzhaft Brandblasen erzeugt. Das Gas und die wässrige Säure greifen alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes und des Platins, an, geben mit Metalloxyden Fluorometalle und Wasser, und wirken zersetzend auf freie und chemisch gebundene Kieselsäure. Starke Flusssäure erzeugt nämlich mit letzterer Fluorkieselgas und Wasser, schwächere Fluorkiesel-Fluorwasserstoff (Kieselflusssäure), die sich auflöst. Deshalb benutzt man wässrige Flusssäure, um kiesel-saure Salze zu zersetzen, und jene, sowie das Fluorwasserstoffgas, um Glas zu ätzen. Durch letztere Einwirkung erkennt man auch die Gegenwart des Fluors in einer Verbindung, wenn man dieselbe in einem Platintiegel mit Schwefelsäure übergiesst, eine Glasscheibe darauf legt und gelinde erwärmt.

Die Darstellung des Fluorwasserstoffgases wird aus kalkspath- und besonders quarzfreiem Flussspath vorgenommen. Man bringt ihn fein gepulvert in eine Platin- oder Bleischale, übergiesst ihn mit überschüssiger Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Um Wasser mit dem Gase zu sättigen oder einen Gasstrom hervorzubringen, bedient man sich der Platin- oder Bleiretorten mit Helm, die mit geschmolzenem Kautschuk lutirt werden. Man legt eine Platin- oder Bleivorlage mit Wasser vor. Es ist nothwendig, den Flussspath mit sehr viel Schwefelsäure dünn einzurühren, weil sonst der entstehende Gyps nicht ohne Verletzung des Gefässes herauszubringen ist, oder auch das Schmelzen eines bleiernen Gefässes veranlassen kann. Die wässrige Flusssäure bewahrt man in Gefässen von Platin oder Gutta percha auf.



Beim Glasätzen überzieht man den Glasgegenstand mit einem schützenden Aetzgrund (Wachs, Harz, Asphalt und Terpenthinöl), radirt in denselben die Zeichnung und setzt nun den Gegenstand in einem Kasten entweder dem Fluorwasserstoffgase aus, oder überpinselt das Radirte mit flüssiger Säure. In jenem Falle bleiben Fluorverbindungen (aus den Bestandtheilen des Glases entstanden) auf dem Glase sitzen und machen dasselbe matt; in diesem löst sich das Glas in der Flüssigkeit ganz auf und das Geätzte wird vertieft, glänzend und durchsichtig.

## Verbindung des Fluors mit dem Bor.

Das Borsuperfluorid,  $\text{BF}_3$ , ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes, coërcibeles Gas vom specifischen Gewichte 2,3. Es lässt sich im Bade von fester Kohlensäure und Aether unter der Luftpumpe zur Flüssigkeit verdichten. Es ist sehr ätzend, verkohlt organische Körper, wird selbst in der Glühhitze

von Schwermetallen nicht zersetzt, wohl aber von Leichtmetallen, z. B. Kalium, wobei Fluorkalium gebildet und Bor frei wird. Wasser nimmt sein 700faches Volum des Gases auf und verwandelt sich in Fluorborsäure,  $\text{H}\ddot{\text{B}} + 3\text{HF}$ , die eine ölige, saure Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,6 ist, welche sich unverändert destilliren lässt, organische Körper verkohlt und sich mit Metalloxyden zu Doppelsalzen verbindet, in denen 1 Mg. borsaures Salz mit 3 Mg. Fluormetall vereinigt ist. Man kann sie auch durch Auflösen von Borsäure in Flusssäure und Concentriren bei gelinder Hitze erhalten. Mit Wasser verdünnt und an einem kalten Orte stehen gelassen, krystallisirt Borsäure heraus und Borfluorwasserstoffsäure,  $\text{BF}^3 + \text{HF}$ , bleibt als saure Flüssigkeit zurück, die mit Basen gesättigt, Fluorbor-Fluormetalle giebt, beim Abdampfen Fluorwasserstoff entwickelt und Fluorborsäure hinterlässt. Diese Säuren greifen Glas nicht an.

#### Verbindung des Fluors mit Kiesel.

Das Kieselsuperfluorid,  $\text{SiF}^3$ , ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft stark rauchendes, coërcibeles Gas vom specifischen Gewichte 3,6, das sich in einem Bade von fester Kieselsäure und Aether zur Flüssigkeit condensirt. Das Gas wird von erhitztem Kalium in Fluorkalium und Kiesel zersetzt; vom Wasser wird es stark verschluckt und zugleich zersetzt, indem sich gallertartige Kieselsäure abscheidet und Kieselfluorwasserstoffsäure (Kieselflussssäure)  $2\text{SiF}^3 + 3\text{HF}$ , erzeugt. Letztere ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen in Fluorkiesel- und in Fluorwasserstoffgas zersetzt, Glas nur angreift, wenn sie darauf verdampft wird, mit einer geringen Menge starker Basen Kieselfluormetalle, d. h. Verbindungen von 2 Mg. Fluorkiesel mit 3 Mg. Fluormetall, mit einem Ueberschusse aber Fluormetall unter Abscheidung von Kieselsäure giebt, aus auflöslichen Kali- und Barytsalzen durchscheinend-flockiges Kieselfluorkalium und Kieselfluorbaryum fällt. — Man stellt Fluorkieselgas dar durch Erhitzen eines Gemenges von fein geriebenem Flussspath und Sand oder Glaspulver mit concentrirter Schwefelsäure in einem geräumigen Glasgefässe (wegen des Aufblähens) und Auffangen über Quecksilber. Zur Bereitung der Kieselflussssäure muss man das Gas unter Quecksilber leiten, auf das man das zu sättigende Wasser gegossen, weil sonst die sich ausscheidende gallertartige Kieselsäure die Gasleitungsröhre verstopft. Die Kieselflussssäure trennt man durch Auspressen in Leinwand von der gallertartigen Kieselsäure.

#### Das Cyan. *Cyanum*. $\text{NC}=\text{Cy}$ . 162,65.

Vorkommen. Es findet sich nicht frei, wohl aber in Verbindungen in manchen Pflanzen und entsteht, wenn Kohlenstoff und Stickstoff in sehr hoher Temperatur mit den Metallen der Alkalien in Berührung kommen, als Cyanmetall; oder wenn Stickstoff und Kohlenstoff im status nascendi bei der Zersetzung stickstoff- und kohlenstoffhaltiger Körper sich treffen, als Cyanammonium, Cyanwasserstoff, u. s. w.

Eigenschaften. Es giebt zwei allotropicische Zustände des Cyans, das <sup>a</sup> und das <sup>b</sup>Cyan.

Das <sup>a</sup>Cyan ist ein farbloses, eigenthümlich stechend riechendes, coërcibles Gas vom specifischen Gewichte 1,8.

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Volum Stickstoffgas} & = & 0,972. \\ 1 \text{ „ Kohlenstoffdampf} & = & 0,830. \\ & & \hline & & 1,802. \end{array}$$

also ist der Verdichtungsquotient =  $\frac{1}{2}$ .

Bei  $-18^{\circ}\text{C}$  wird das <sup>a</sup>Cyangan zur farblosen Flüssigkeit und bei  $-34^{\circ}\text{C}$  zu einem durchscheinenden krystallinischen Körper. Das Gas wird in der stärksten Glühhitze nicht zersetzt, aber an der Luft entzündet brennt es mit einer violettrothen Flamme und giebt Kohlensäure und Stickstoffgas. Durch anhaltende elektrische Funken wird es in freien Kohlenstoff und ein gleiches Volum freies Stickstoffgas zersetzt. Ueber weissglühendes Eisen geleitet zerfällt es in Kohle, die sich auf das Eisen absetzt, und Stickstoffgas. Mit dem doppelten Volum Sauerstoffgas gemengt und durch den elektrischen Funken oder erhitzten Platinschwamm entzündet, verbrennt es unter heftiger Explosion zu 2 Volumen Kohlensäure u. 1 Volum Stickstoffgas. Durch Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd entsteht dasselbe daraus. Wasser verschluckt 4 bis 5 Volume des <sup>a</sup>Cyanges und erhält davon stechenden Geruch; allmählig färbt es sich aber unter Zersetzung braun. Gegen die Alkalimetalle und die Alkalien verhält es sich wie die übrigen Salzbildner, mit jenen giebt es Cyanmetall, mit diesen Cyanmetall und cyansaures Salz. Die alkalischen Cyanmetalle vertragen Glühhitze, verwandeln sich aber bei Luftberührung in cyansaure Salze; die übrigen Cyanmetalle, durch doppelte Wahlverwandschaft erzeugt, entwickeln in der Glühhitze entweder <sup>a</sup>Cyan und hinterlassen Metall und <sup>b</sup>Cyan oder <sup>b</sup>Cyanmetall, oder entbinden Stickstoff und hinterlassen Kohlenmetall. Die Cyanmetalle zeichnen sich durch ihre grosse Neigung Doppelsalze zu geben vor den übrigen Haloïdsalzen aus. Die Cyanverbindungen lassen sich daran erkennen, dass sie durch Salzsäure zersetzt, den charakteristischen Geruch der Cyanwasserstoffsäure entwickeln, mit einem Gemenge von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz und Salzsäure zusammengebracht (bei unauf löslichen erst nach dem Zusatze von Salzsäure und Alkali) einen blauen Niederschlag geben, oder mit gelbem Schwefelammonium bis zum Verschwinden der gelben Farbe erwärmt, durch Eisenoxydsalze geröthet werden.

Darstellung. Man erhitzt vollkommen trocknes Quecksilbercyanid, wobei <sup>a</sup>Cyangan, das über Quecksilber aufgefangen wird, und Quecksilberdämpfe sich entwickeln, und <sup>b</sup>Cyan zurück bleibt. Auch kann man es aus einem Gemenge von überschüssigem Cyankalium und Quecksilberchlorid durch Erhitzen entwickeln.

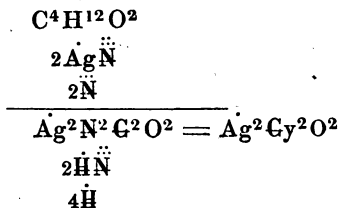
Das <sup>b</sup>Cyan (Paracyan) ist eine dunkelbraune, amorphe Masse, die feuerbeständig und unschmelzbar, schwer verbrennlich und in Wasser unlöslich ist, auch von Salpetersäure nicht verändert wird, aber als <sup>a</sup>Cyan sich wieder vollständig verflüchtigt, wenn man sie in einem Strome von kohlensaurem oder Stickstoffgas stark glüht.

Verbindungen des Cyans mit dem Sauerstoffe. Es sind davon 3 polymerische bekannt: die Cyansäure, die Knallsäure und die Cyanursäure.

1. Die Cyansäure,  $Cy$ , ist mit  $H$  eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, die auf der Haut schmerzhaft Blasen erzeugt und deren Dampf die Augen stark reizt, ist nur von Beständigkeit unter  $0^{\circ}C$ , verwandelt sich aber bei  $0^{\circ}C$  allmähig, bei der Luftwärme unter explosionsähnlichem Aufkochen in metamerisches Cyamelid,  $NGO$ , das eine amorphe weisse, in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlösliche Masse ist, durch Erhitzung aber wieder vollständig als Cyansäurehydrat überdestillirt. Mit Wasser zersetzt sich das Cyansäurehydrat unter heftigem Aufbrausen in Kohlensäure und kohlen-saures Ammoniumoxyd. Sie lässt sich nicht durch Säure aus cyansauren Salzen abscheiden, sondern entsteht nur durch die Destillation der polymerischen Cyanursäure oder des Cyamelids. Letzteres kann man durch Zusammenreiben erwärmten cyansauren Kalis mit krystallisirter Oxalsäure darstellen, wodurch sich oxalsaures Kali und anfänglich Cyansäurehydrat erzeugt, das sich aber bald in Cyamelid umwandelt, aus welchem durch Wasser das oxalsaure Kali ausgezogen werden kann.

Die cyansauren Salze der Alkalien, die 1 Mg. Säure und 1 Mg. Basis enthalten, entstehen, wie schon erwähnt, aus den entsprechenden Cyanmetallen durch Glühen unter Luftberührung; besser gewinnt man cyansaures Alkali, wenn man Cyanalkalimetall durch Bleioxyduloxyd in der Hitze oxydirt. In Gegenwart von Wasser haben die cyansauren Alkalien eine geringe Beständigkeit, sie zerfallen damit bald, schneller beim Erhitzen, in 2fach-kohlensaures Alkali und Ammoniak. Daher erkennt man denn auch cyansäure Salze daran, dass Kali anfänglich aus ihnen kein Ammoniak entwickelt, dass aber Säuren Kohlensäure austreiben und nun beim Kalizusatz ein Ammoniakgeruch wahrnehmbar wird.

2. Die Knallsäure,  $Cy^2O^2$ , ist nur in eigenthümlichen, beim Stoss und Erhitzen detonirenden Salzen bekannt, aus denen sie sich ohne Zersetzung nicht abscheiden lässt. Diese Salze entstehen durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Alkohol in Gegenwart von salpetersaurem Silberoxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxyd, wenn man z. B. Dampf von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd leitet, oder, wie es gewöhnlich im Grossen fabricirt wird, wenn man Quecksilber in Salpetersäure löst, Alkohol zusetzt und erhitzt.



Aus dem Verhalten des knallsauren Silberoxyds ergibt sich, dass die Knallsäure eine zweibasische Säure ist. Denn wenn man die heisse Lösung des Silbersalzes mit Chlorkalium versetzt, so scheidet sich nur die Hälfte des Silbers als Chlorsilber ab und aus der erkaltenden Auflösung krystallisirt knallsaures Silberoxyd-Kali. Durch Metalle, welche das Silber und Quecksilber metallisch aus ihren Auflösungen fällen, wie Zink, Eisen und Kupfer, kann man

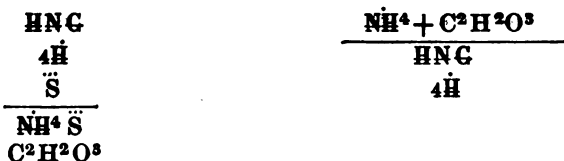
auch das knallsaure Silber- und Quecksilbersalz vollständig zersetzen; aber die neu entstandenen knallsauren Metallsalze verhalten sich wiederum ebenso gegen Alkalien, welche aus ihnen nur die Hälfte des darin enthaltenen Metalloxyds abscheiden und mit der Knallsäure Salze mit zweierlei Basen erzeugen. Ausser diesen knallsauren Salzen, welche zwei Mischungsgewichte Basis enthalten, giebt es aber auch solche, in denen ein Mischungsgewicht derselben durch ein Mg. Wasser ersetzt ist, sogenannte saure knallsaure Salze. Entzieht man nämlich dem leichtlöslichen knallsauren Silberoxyd-Kali durch Salpetersäure das Kali: so scheidet sich das schwerlösliche saure knallsaure Silberoxyd, d. h. knallsaures Silberoxyd-Wasser, aus. In knallsaurem Kupferoxyd-Ammoniak erzeugt Schwefelwasserstoff Schwefelkupfer, Harnstoff (metamerisch mit cyansaurem Ammoniumoxyd) und Rhodanwasserstoff (Schwefelcyanwasserstoff), woraus sich also die chemische Constitution der Knallsäure als mit der Cyansäure übereinstimmend ergibt; die Natur der knallsauren Salze lässt diese Uebereinstimmung als Polymerie erkennen.

3. Die Cyanursäure,  $\text{Cy}^3 \text{O}^3$ , krystallisirt als Hydrat ( $\text{H}^3 \text{Cy}^3 \text{O}^3$ ) aus einer heiss gesättigten Auflösung in Salpeter- oder Salzsäure in niedrigen Quadratachtflächern, aus wässriger Lösung in farblosen zweigliedrigen Krystallen, welche wasserhaltiges Hydrat sind ( $\text{H}^3 \text{Cy}^3 \text{O}^3 + 4\text{H}$ ). Sie ist geruchlos, schmeckt schwach sauer, röthet Lackmuspapier schwach, ist schwerlöslich in Wasser, giebt auch mit Basen im Allgemeinen schwerlösliche Salze, aus denen sie sich vollständig und ohne Zersetzung durch stärkere Säuren abscheiden lässt. In der Wärme verliert das wasserhaltige Hydrat das Krystallwasser ( $4\text{H}$ ), und giebt dann durch Erhitzung überdestillirendes Cyansäurehydrat. — Sie entsteht auf sehr verschiedenen Wegen; einmal, wenn cyansaures Kali mit Essigsäure versetzt wird, wodurch es sich in essigsaures und cyansaures Kali verwandelt; dann durch behutsames Erhitzen des Harnstoffs bis über seinen Schmelzpunkt und so lange sich noch Ammoniak entwickelt, Auflösen des Rückstandes in Kali und Versetzen mit Salzsäure, wodurch Cyanursäurehydrat herauskrystallisirt; endlich auch durch Kochen von °Chlorcyan mit Wasser, wodurch Salzsäure und Cyanursäurehydrat entsteht.

#### Verbindung des Cyans mit dem Wasserstoffe.

Der Cyanwasserstoff (Blausäure),  $\text{HCy}$ , ist eine farblose, betäubend und nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,7, bei  $+ 27^\circ \text{C}$ . siedend und bei  $- 15^\circ \text{C}$ . krystallinisch erstarrend. Das Lackmuspapier wird von ihr nicht verändert. Sie ist selbst in den geringsten Gaben ein heftiges Gift, ebenso ihr Dampf. Mit Wasser lässt sie sich in allen Verhältnissen mischen; die wässrige Cyanwasserstoffsäure schmeckt bitter und ist in sehr verdünntem Zustande ein wirksames Arzneimittel. Die wasserfreie Säure zersetzt sich sehr schnell von selbst in Cyanammonium und eine braune flockige Masse; auch entsteht ameisensaures Ammoniumoxyd, wenn die Säure nicht ganz wasserfrei war. Eine verdünnte Säure ist minder schnell zersetzbar, aber von grosser Beständigkeit, wenn eine Spur Schwefelsäure oder Ameisensäure ihr beigemischt ist. Durch eine grössere Menge Schwefelsäure giebt die wasserhaltige Cyanwasserstoffsäure Ameisensäure und schwefelsaures Ammoniumoxyd; durch trockene Destillation des ameisensauren Ammoniumoxyds erhält man umgekehrt wasserhaltige Cyanwasserstoffsäure.





Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der wässerigen Säure Cyansilber; hierdurch kann die Menge der wasserfreien Säure in der Verdünnung bestimmt werden. Die Cyanwasserstoffsäure ist eine so schwache Säure, dass sie kohlen-saure Salze nicht zersetzt; mit Metalloxyden giebt sie aber Cyanmetalle und Wasser, und mit gewissen Cyanmetallen verbunden so stark sauer reagirende Körper, dass diese eher eigenthümliche Säuren, als saure Haloidsalze des Cyans vorzustellen scheinen. — Der Cyanwasserstoff entsteht bei der Zersetzung des Amygdalins in manchen Pflanzentheilen durch Wasser, auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf einige stickstoffhaltige und stickstofffreie organische Substanzen. Die wasserfreie Säure gewinnt man durch Erwärmen des Cyanquecksilbers mit starker Salzsäure und Durchleiten des Dampfes durch Marmorstücke (zur Absorption der Salzsäure) und Chlorcalcium und Condensation mittelst einer Kältemischung. Wässrige Säure bereitet man durch Destillation von Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure (10 Gewichtstheile Blutlaugensalz, 7 Schwefelsäure und 14 Wasser). Verdünntes Ammoniak ist das beste Gegenmittel bei Vergiftungen mit Cyanwasserstoff.

Verbindungen des Cyans mit dem Chlor. Man kennt deren 3, die polymerisch sind und in der Mischung den 3 Oxyden des Cyans entsprechen.

1. Das <sup>a</sup>Chlorcyan, CyCl, ist ein farbloses, durchdringend riechendes, die Augen stark angreifendes, sehr giftiges coërcibeles Gas vom specifischen Gewichte 2,1, das sich bei  $-18^{\circ}\text{C}$ . zu farblosen Krystallen verdichtet und vom Wasser ohne Veränderung stark verschluckt wird. Salpetersaures Silberoxyd giebt mit dieser Lösung keinen Niederschlag. Verwandelt sich von selbst, wenn es in einer zugeschmolzenen Röhre im flüssigen Zustande aufbewahrt wird, in <sup>c</sup>Chlorcyan. Alkalien verwandeln sich dadurch in Chlormetalle und cyansaure Salze. Giebt, in eine Mischung von wasserfreiem Ammoniak und Aether geleitet, festen sich ausscheidenden Salmiak und Cyanamid,  $\text{NH}^2\text{Cy}$ , das eine weisse, krystallisirbare Substanz ist, die bei  $+40^{\circ}\text{C}$ . schmilzt, bei  $+150^{\circ}\text{C}$ . aber sich plötzlich in Melamin ( $\text{N}^{12}\text{C}^6\text{H}^{12}$ ) verwandelt (s. S. 146).

2. Das <sup>b</sup>Chlorcyan,  $\text{Cy}^2\text{Cl}^2$ , ist eine farblose, heftig riechende und die Augen angreifende Flüssigkeit, die bei  $+16^{\circ}\text{C}$ . siedet und bei  $-5^{\circ}\text{C}$ . erstarrt, schwerer als Wasser ist und nur wenig davon aufgelöst wird; die Auflösung wird von salpetersaurem Silberoxyd nicht gefällt. Wird durch Kali in Chlorkalium und cyansaures Kali zersetzt. Durch Einleiten von Chlorgas in wässrige Blausäure erhält man eine flüchtige Verbindung von <sup>b</sup>Chlorcyan mit Cyanwasserstoff, die, mit Quecksilberoxyd geschüttelt und über Chlorcalcium rectificirt, <sup>b</sup>Chlorcyan giebt.

2. Das <sup>c</sup>Chlorcyan,  $\text{Cy}^3\text{Cl}^3$ , bildet glänzende, weisse, nadelförmige Krystalle von Thränen erregendem, mäuseartigem Geruche, die bei  $+140^{\circ}\text{C}$ . schmelzen und bei  $+190^{\circ}\text{C}$  sieden und unverändert sich sublimiren. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist 6,3, d. i. 3mal so gross, als das des

**\*Chlorcyans.** Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, zersetzt sich aber allmählig und schnell durch Kochen damit in Salzsäure und Cyanursäure. Entsteht ausser der oben angegebenen Bildungsweise, wenn ein Gemenge von trockenem Chlorgas und Cyanwasserstoff dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, wobei sich zugleich Chlorwasserstoff erzeugt.

Verbindung des Cyans mit dem Brom.

Das Bromcyan,  $CyBr$ , bildet farblose, stark riechende, schon bei  $+15^{\circ}C$ . sich verflüchtigende Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind und mit Alkalien Brom- und Cyanmetall und bromsaures Salz geben. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Cyanquecksilber.

Verbindung des Cyans mit dem Jod.

Das Jodcyan,  $CyJ$ , bildet farblose, nadelförmige, flüchtige und die Augen zu Thränen reizende Krystalle, die in Wasser löslich sind und mit Alkalien Jod- und Cyanmetall und jodsaures Salz geben. Entsteht durch Erwärmen des Cyanquecksilbers mit Jod.

An das Cyan schliesst sich noch eine Reihe von Verbindungen, in denen entweder Cyan selbst oder wenigstens doch die Elemente des Cyans, verbunden mit andern Stoffen, enthalten sind und die theilweise noch den Charakter von Salzbildnern haben, d. h. mit Wasserstoff sich zu Wassertoffsäuren und mit Metallen zu Haloidsalzen verbinden lassen. Aber nur einer dieser zusammengesetzten Salzbildner ist bis jetzt isolirt worden, auch kennt man nur Verbindungen derselben mit Wasserstoff (und Metallen und organischen Radicals). Die erwähnten Salzbildner sind das Rhodan, das Xanthan, das Mellan und das Nitroprussian.

Das Rhodan (Schwefelcyan),  $NC_2S_2$ , entsteht an Kalium gebunden, wenn man entweder Cyankaliumlösung mit Schwefel in der Wärme digerirt oder besser, wenn man 46 Gewichtstheile wasserfreies Blutlaugensalz mit 17 kohlen-saurem Kali und 32 Schwefel schmilzt, mit heissem Alkohol die geschmolzene Masse auszieht und abkühlen lässt, wodurch das Rhodankalium in farblosen Säulen anschiesst. Rhodanammonium erhält man durch Digestion von wasserstoffschweifligem Schwefelammonium mit Schwefel und wässriger Cyanwasserstoffsäure, Abdampfen und Krystallisiren. Beide sind zerflüssliche Salze. Mit löslichen Eisenoxydsalzen geben sie eine tiefrothe, durch Salzsäure nicht gleich blässer werdende Färbung von Eisenrhodanid, eine Reaction, durch die man die geringsten Spuren von Eisenoxyd und von Rhodanverbindungen in Auflösungen nachweisen kann.

Der Rhodanwasserstoff (Schwefelblausäure),  $HNC_2S_2$ , ist im wasserfreien Zustande eine farblose ölige, im wasserhaltigen eine dünnflüssige, stechend sauer riechende Flüssigkeit, die von selbst um so leichter sich zersetzt, je concentrirter sie ist, auch durch Erwärmung oder den Einfluss starker Säuren in Cyanwasserstoff und Xanthanwasserstoff zerfällt. Entsteht wasserfrei durch Erwärmen von Rhodanquecksilber mit Schwefelwasserstoff und wasserhaltig durch Destillation einer Rhodankaliumlösung mit wässriger Phosphorsäure.

Das Xanthan,  $NC_2S_3$ , wird in der Wasserstoffverbindung als Zer-setzungsproduct der Rhodanmetalle und des Rhodanwasserstoffs erhalten; man bereitet diese am einfachsten durch Vermischen einer concentrirten Lösung von Rhodankalium mit einem grossen Ueberschusse starker Salzsäure; es entwickelt sich viel Cyanwasserstoff, den man abdunsten lässt, und nach

24 Stunden trennt man mit kaltem Wasser das Chlorkalium von den Krystallen des Xanthanwasserstoffs.

Der Xanthanwasserstoff,  $\text{HNCS}^3$ , bildet ein krystallinisches, schwefelgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwer löslich ist und sich in schön gelb gefärbten nadelförmigen Krystallen aus letzterem absetzt, in der wässrigen Auflösung Metallösungen als gelbe Xanthanmetalle fällt, nicht flüchtig ist, aber bis über  $+ 140^\circ \text{C}$ . erhitzt vielfältige Zerzeugungsproducte liefert.

Das Mellan,  $\text{N}^4\text{C}^3$ , ist ein citronengelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver; das in der Glühhitze in Cyan und Stickstoffgas zerfällt, mit Kalium erwärmt sich zu Mellankalium verbindet, das man auch erhält, wenn man wasserfreies Blutlaugensalz mit Schwefel zuerst gelinde zusammenschmilzt, dann stärker erhitzt, so lange noch Schwefelkohlenstoff entweicht. Die erhaltene Masse kocht man mit Wasser aus und dampft zur Krystallisation ein, wäscht den Krystallbrei von Mellankalium mit Alkohol bis alles Rhodankalium entfernt ist, löst auf, versetzt mit Essigsäure so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt und bringt die Flüssigkeit durch Abdampfen zur Krystallisation. Das Mellankalium ist ein wasserhaltiges, bitter schmeckendes Salz, das in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist, bei  $+ 150^\circ \text{C}$ . wasserfrei wird und dann schmilzt, in verschlossenen Gefäßen geglüht Stickstoffgas entwickelt und Cyankalium hinterläßt. Die mit Säure versetzte Auflösung des Mellankaliums verdickt sich gallertartig durch Abscheidung eines sehr schwer löslichen sauren Mellankaliums (Mellanwasserstoff-Mellankaliums). Das Mellan im freien Zustande erhält man durch Erhitzen des Ammelins, das nach mehreren Zwischenproducten aus dem Rhodanammonium hervorgeht.

In höherer Temperatur zersetzt sich das Rhodanammonium unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelammonium und hinterläßt Melam, das man noch leichter gewinnen kann, wenn man ein Gemenge von Rhodankalium und Salmiak bis zum Schmelzpunkt des erstern erhitzt, das Chlorkalium mit Wasser auszieht und das salzsaure Melam mit kohlen saurem Kali ansieht.

Das Melam,  $\text{N}^{22}\text{C}^{12}\text{H}^{18}$  ( $= 2\text{N}^4\text{C}^3 + 3\text{N}^3\text{H}^3$ ), ist ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, das sich gegen Säuren wie eine Basis verhält, für sich erhitzt in Mellan und Ammoniak zerfällt, mit Kalium zusammen geschmolzen Ammoniak entwickelt und Mellankalium giebt, mit Kalihydrat Ammoniak und cyansaures Kali liefert, mit Kalilösung oder Salzsäure gekocht sich in Melamin und Ammelin umwandelt und in concentrirter Schwefelsäure gelöst in Ammoniak und Ammelid übergeht.

Das Melamin,  $\text{N}^{12}\text{C}^6\text{H}^{12}$ , bildet farblose, zweigliedrige Krystalle, die unzersetzt schmelzen und sich sublimiren lassen, bitterlich schmecken, auf Lackmauspapier nicht reagiren, wenig in kaltem, besser in heissem Wasser löslich sind, mit verdünnten Sauerstoffsäuren Salze geben, die 1 Mischungsgewicht unanstreifbares Wasser enthalten, sich auch mit Wasserstoffsäuren verbinden, mit Kalilösung oder verdünnten Säuren gekocht allmählig in Ammelin, in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure gelöst in Ammoniak und Ammelid übergehen und mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak und cyansaures Kali geben.

Das Ammelin,  $\text{N}^{10}\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$ , ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist, beim Erhitzen in Ammoniak, Wasser

und Mellan zerfällt, mit Säuren sich zu Salzen verbindet, mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak und cyansaures Kali, und in concentrirter Schwefelsäure gelöst Ammoniak und Ammelid giebt. Wird aus der Kalilösung, mit der man durch Kochen das Melam in Melamin umgewandelt und durch Abdampfen in Krystallen erhalten hatte, durch Neutralisiren mit Essigsäure niedergeschlagen, in verdünnter Salpetersäure gelöst, zur Krystallisation abgedampft, wieder in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und durch kohlen-saures Ammoniak gefällt.

Das Ammelid,  $N^{18}C^{12}H^{14}O^4$ , ist ein weisses Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich, von Säuren gelöst, aber durch Wasser wieder gefällt wird, von Kalilauge gelöst und beim Kochen in Ammoniak und cyansaures Kali umgewandelt, durch Kochen mit verdünnten Säuren in Ammoniak und Cyanursäure zerlegt und erhalten wird, wenn man Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure löst, durch Alkohol fällt, in Salpetersäure löst und mit kohlen-saurem Ammoniak niederschlägt.

Das Nitroprussian,  $Fe^2N^5G^5NO^2$ , entsteht bei Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Blutlaugensalz in gelinder Wärme; die dunkelbraune Lösung wird mit kohlen-saurem Natron gesättigt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und eingedampft, wodurch zuerst Salpeter und dann aus der Mutterlauge rothe zweigliedrige Krystalle von Nitroprussiannatrium,  $NaFe^2N^5G^5NO^2 + 4H$ , anschiessen. Die Auflösung dieses Salzes wird durch die geringste Menge eines alkalischen Schwefelmetalls prächtig purpurroth gefärbt, wesshalb man sie als Reagens auf diese benutzt. Mit Metallsalzen giebt sie farbige Niederschläge, mit salpetersaurem Silberoxyd einen fleischfarbigen von Nitroprussian Silber, der durch Salzsäure zersetzt eine saure Auflösung von Nitroprussianwasserstoff, einer äusserst zersetzbaren, in dunkelrothen, zerfliesslichen Krystallen anschiessenden Verbindung, giebt.

Den Nitroprussianverbindungen schliessen sich einige Cyanverbindungen der Metalle an, von denen die wichtigsten beim Eisen beschrieben werden sollen, deren Mischung eine doppelte Deutung zulässt. Es ist in ihnen nämlich Cyan mit Eisen und noch einem andern Metalle verbunden. Entweder denkt man sich nun das Eisen mit dem ganzen Cyangehalte der Verbindung zu einem dem Nitroprussian ähnlichen, zusammengesetzten Salzbildner verbunden, und damit das andere Metall zu einem einfachen Haloidsalze vereinigt; oder man nimmt an, der Cyangehalt wäre unter Eisen und das andere Metall so getheilt, dass dadurch ein Doppelhaloidsalz des Cyans entstände. Scheidet man durch eine starke Wasserstoffsäure das eine Metall aus der Verbindung ab und tritt Wasserstoff an die Stelle desselben, so wird, nach der ersten Ansicht, der eisenhaltige, zusammengesetzte Salzbildner in eine Wasserstoffsäure, ähnlich dem Nitroprussianwasserstoff, verwandelt; nach der zweiten Ansicht bleibt dadurch das Cyaneisen ungeändert, es ist alsdann nur mit Cyanwasserstoff verbunden, also in saures Cyaneisen umgewandelt worden. Es ist in Folgendem der letztern Ansicht gefolgt, wiewohl dadurch der bemerkenswerthe Umstand keine Erklärung erhält, dass die erwähnten sauren Haloidsalze ungleich stärker sauer reagiren, als der freie Cyanwasserstoff, ein Verhalten, das unter den sauren Haloidsalzen anderer Salzbildner nicht vorkommt.

Das Cyan und seine Verbindungen, namentlich die zuletzt angeführten complicirten, reihen sich, ihrer chemischen Constitution nach, schon vollkommen den organischen Verbindungen an, so dass die strenge Grenze zwischen beiden

Abtheilungen von Verbindungen, den anorganischen und organischen, mit ihnen schon überschritten ist.

## II. Die metallischen Grundstoffe und ihre Verbindungen.

Die Metalle, deren bis jetzt 49 bekannt geworden sind, unterscheiden sich von den Nichtmetallen durch ihre völlige Undurchsichtigkeit, den eigenthümlichen (Metall-) Glanz im polirten Zustande und die grössere Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität.

Ihrem Aggregatzustande bei der gewöhnlichen Lufttemperatur nach sind 48 Metalle feste Körper; nur eins, das Quecksilber, ist flüssig. Aber schmelzbar sind alle, wiewohl bei sehr verschiedenen Wärmegraden. Einige Metalle sind flüchtig, aber der Grad ihrer Flüchtigkeit ist ebenfalls sehr verschieden; die meisten aber sind feuerbeständig.

Man kennt bis jetzt die Krystallformen nur weniger Metalle und diese gehören sämmtlich der gleichgliedrigen und sechsgliedrigen Abtheilung an; manche besitzen eine ausgezeichnete krystallinische Structur und noch andere sind bis jetzt nur in der Form von Pulvern gewonnen worden.

Hinsichtlich der Cohäsionsverhältnisse herrscht wiederum eine grosse Verschiedenheit unter den Metallen, indem einige hart, andere und zwar die meisten weich, einige geschmeidig, andere spröde, einige zäher, andere minder zäh sind. Von den geschmeidigen Metallen werden hauptsächlich solche technische Anwendungen gemacht, bei denen die Dehnbarkeit in Betracht kommt.

Auch die specifischen Gewichte der Metalle variiren sehr unter einander, wiewohl sich nicht so beträchtliche Verschiedenheiten finden, wie bei den Nichtmetallen, unter denen luftartige Körper vorkommen. Die Grenzen der specifischen Gewichte der Metalle sind 0,8 und 23,0 auf Wasser = 1 bezogen.

Die Verbindungen, welche die Metalle bilden, sind die mit den Nichtmetallen und die der Metalle unter einander, oder die Legirungen.

1. Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoffe. Zum Sauerstoffe haben die Metalle einen sehr ungleichen Grad von Verwandtschaft. Einige verbinden sich direct nicht damit, können aber auf indirectem Wege damit vereinigt werden; man nennt sie edle Metalle. Andere verbinden sich mit dem Sauerstoffe erst in der Glühhitze, noch andere bei niedrigeren Temperaturgraden, und endlich andere bei der gewöhnlichen Luftwärme.

Die auf diese Weise entstehenden Metalloxyde sind entweder Suboxyde, Basen, Superoxyde oder Säuren. Je nachdem ein Metall die Neigung hat, bei der Oxydation eine Basis oder eine Säure zu liefern, nennt man es ein elektropositives oder ein elektronegatives Metall. Scharf ist indess dieser Gegensatz nicht, denn es giebt Metalle, die auf dem einen Wege der Oxydation Basen, auf dem andern Säuren bilden, je nach den bei der Oxydation stattfindenden Nebenumständen.

Die elektropositiven, d. h. diejenigen Metalle, welche ohne oder mit Erhitzung an der Luft sich zu Basen oxydiren, sind: Kalium, Natrium, Lithium,

Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Beryllium, Yttrium, Erbium, Terbium, Thorium, Norium, Zirkonium, Lanthan, Didym, Cer, Mangan, Uran, Eisen, Chrom, Kobalt, Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Wismuth, Nickel und Quecksilber. Man kann dazu noch die edlen Metalle rechnen, da ihre, auf indirectem Wege dargestellten Oxyde ebenfalls Basen sind, nämlich: Silber, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin und Gold.

Die elektronegativen Metalle, d. h. diejenigen, welche durch Erhitzung an der Luft Säuren geben, sind: Osmium, Zinn, Titan, Tantal, Niobium, Pelopium, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Antimon, Arsenik und Tellur.

Die Oxydation der Metalle an der Luft giebt indess bisweilen ein anderes Product in niedriger, als in höherer Temperatur; auch zeigt sich die prädisponirende Verwandtschaft des Wasserdampfs der Luft oder auch der Kohlensäure dabei thätig, so dass oft ein Oxydhydrat oder ein wasserhaltiges kohlen-saures Metalloxyd das Resultat der Oxydation durch Luftberührung ist.

Ein anderer Weg der Oxydation ist der durch Wasserzersetzung. Es kann diese direct und indirect geschehen. Direct findet sie statt, wenn das Metall aus kaltem oder warmem Wasser oder aus heissem Wasserdampf den Sauerstoff aufnimmt und Wasserstoff frei macht; indirect, wenn dem das Metall oxydirenden Wasser eine Säure oder eine Basis zugesetzt werden muss, um durch prädisponirende Verwandtschaft zu wirken. Directe Wasserzersetzung und zwar bei der Luftwärme wird von folgenden Metallen ausgeübt, Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium. In höherer Temperatur zersetzen erst das flüssige Wasser folgende: Magnesium, Aluminium, Beryllium, Yttrium, Erbium, Terbium, Thorium, Norium, Zirkonium, Lanthan, Didym, Cer und Mangan. Den Wasserdampf zersetzen und zwar in verschiedenen Hitzegraden: Uran, Eisen, Chrom, Kobalt, Zink, Cadmium, Nickel, Zinn, Titan, Tantal, Niobium, Pelopium, Molybdän, Wolfram, Antimon, Blei und Wismuth. — Das Wasser wird nicht zersetzt von Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Gold, Osmium, Vanadin, Arsenik und Tellur.

Die indirecte Wasserzersetzung erfolgt auch bei sehr verschiedenen Temperaturgraden, und entweder unter Mitwirkung von Säuren, wenn das Metall ein basisches Oxyd, oder von Basen, wenn das Metall ein saures Oxyd giebt. Bisweilen zersetzt aber auch ein und dasselbe Metall das Wasser sowohl in Gegenwart von Säuren, als auch von Basen, wodurch sich denn der Doppelcharakter des entstandenen Oxyds zu erkennen giebt. Die indirecte Wasserzersetzung wird entweder durch Uebergiessen des Metalls mit einer verdünnten Säure oder mit alkalischer Lauge vorgenommen; oder die genannten Flüssigkeiten wendet man warm oder kochend an; oder endlich schmilzt man das Metall mit glasigem Phosphorsäure- oder Kalihydrat, wenn die Mitwirkung der Glühhitze erfordert wird. Gewöhnlich pflegt man unter wasserzetzenden Metallen diejenigen zu verstehen, die, mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure übergossen, schon bei der Luftwärme Wasserstoff entwickeln. Es sind dies einmal alle Metalle, welche bei Luftwärme oder in höherer Temperatur das flüssige Wasser zersetzen, von denen aber, die erst über der Siedehitze des Wassers zersetzend wirken, nur folgende: Uran, Eisen, Chrom, Kobalt, Zink, Nickel, Cadmium und Zinn. Bei dieser letztern Art der Wasserzersetzung spielen oft galvanische Erscheinungen eine wichtige Rolle. Wird nämlich das wasserzetzende Metall durch Berührung mit einem andern (das

auch nur als Verunreinigung in ihm enthalten sein kann) positiv, so erfolgt die Wasserzersetzung mit grösserer Geschwindigkeit. Dies bewirken einige der Flüssigkeit zugesetzte Tropfen Platinchlorid- oder Brechweinsteinlösung, wodurch auf das wasserzersetzende Metall eine ganz dünne Schicht Platin oder Antimon abgelagert wird. Ebenso verhindern einige Tropfen Quecksilberchloridlösung die Wasserstoffentwicklung bei denjenigen Metallen, die sich mit Quecksilber amalgamiren.

Ein drittes Oxydationsverfahren ist das mittelst heisser Schwefelsäure. Es bildet sich dabei ein schwefelsaures Metalloxyd auf Kosten eines Antheils Schwefelsäure, wesshalb zugleich schweflige Säure entwickelt wird.

Das am Allgemeinen anwendbare Oxydationsmittel für Metalle ist Salpetersäure, welche ein Metalloxyd oder salpetersaures Metalloxyd und Stickstoffoxydgas giebt. Bei wasserzersetzenden Metallen entsteht bei Anwendung verdünnter Salpetersäure neben salpetersaurem Metalloxyd zugleich salpetersaures Ammoniak oder Stickstoffoxydulgas, wenn man aber einige Tropfen Platinchloridlösung zusetzt, nur salpetersaures Ammoniak. Durch eine gewisse Behandlung, welche mit galvanischen Erscheinungen im Zusammenhange steht, können manche Metalle, vorzüglich Eisen, in den sogenannten passiven Zustand versetzt werden, in dem sie gegen Salpetersäure und andere chemische Einflüsse indifferent werden. Beim Eisen geschieht dies dadurch, dass man es glüht (wodurch es mit positiv werdendem Eisenoxyduloxyd sich überzieht) oder dadurch, dass es einige Male in starke Salpetersäure getaucht und dann abgewaschen wird, oder dadurch, dass man es zum positiven Pole eines galvanischen Apparates macht und erst dann durch Salpetersäure schliesst, nachdem man in letztere den negativen Pol eingebracht hatte. Man hebt den passiven Zustand dadurch auf, dass man das Eisen mit solchem berührt, das unter Salpetersäure im Auflösen begriffen ist, oder es zum negativen Pole in Salpetersäure macht.

Das Glühen mit Salpeter ist eine Oxydationsweise, die vorzüglich bei Metallen angewandt wird, die saure Oxyde liefern sollen, weil die Basis des Salpeters in diesem Falle prädisponirend wirkt und sich mit der entstandenen Metallsäure verbindet.

Ein mittelbares Oxydationsverfahren endlich, das bei denjenigen Metallen, die sich durch keins der angeführten Mittel oxydiren lassen, wie einige der edlen Metalle, die einzige Art sie mit dem Sauerstoffe zu verbinden ist, besteht darin, dass man die Metalle zuerst mit Chlor verbindet und dann die Chlorverbindung durch eine Basis zersetzt, wobei der Sauerstoff der Basis sich mit dem Metalle durch doppelte Wahlverwandschaft vereinigt.

Alle diese verschiedenen Arten der Oxydation liefern entweder freie Metalloxyde oder Sauerstoffsalze, in denen das Metall als Radical der Basis oder als solches der Säure vorkommt. Ausser den hierbei schon auftretenden Erzeugungswegen von Sauerstoffsalzen aus Metallen und Säuren oder Basen sind die gewöhnlichsten Methoden der Darstellung der Sauerstoffsalze sowohl die der Synthese aus Basen und Säuren, als auch die durch doppelte Wahlverwandschaft, insofern man schon Sauerstoffsalze hat, deren Bestandtheile man nur zu vertauschen wünscht.

Ebenso verschieden, wie die Oxydationsverfahren der Metalle zur Herstellung von Metalloxyden und Sauerstoffsalzen sind, ebenso verschieden sind die Reductionsmethoden.

Am leichtesten sind die Oxyde und Sauerstoffsalze der edeln Metalle zu reduciren; es geschieht dies bei allen durch Erhitzung, bei einigen sogar schon durch das Sonnenlicht; auf nassem Wege gebraucht man dazu die Oxydulsalze des Eisens und Zinns, die dem Metalloxyde den Sauerstoff entziehen, indem sie sich in höhere Oxydationsstufen verwandeln.

Viele Oxyde und Sauerstoffsalze werden durch Wasserstoffgas bei gelindem oder stärkern Erhitzen reducirt, wobei Wasserdampf erzeugt wird.

Bei andern Metalloxyden und Sauerstoffsalzen spielt das Kohlenoxydgas, das sich auf Kosten des Metalloxyds in der Glühhitze in Kohlensäure verwandelt, die Rolle des reducirenden Körpers. Solche Metalloxyde lassen sich auch durch Glühen ihrer oxalsäuren Salze reduciren.

Eine der gewöhnlichsten Reductionsweisen der Metalle ist das Glühen der Metalloxyde und Sauerstoffsalze mit Kohle (schwarzer Fluss, s. Salpeter), wobei entweder Kohlensäure oder Kohlenoxyd erzeugt wird. Bei der Reduction von Sauerstoffsalzen (auch durch Wasserstoff und Kohlenoxyd) hat man zugleich auf die Natur des mit dem zu reducirenden Metalloxyde verbundenen Oxyds zu achten; wenn nämlich dieses letztere auch zugleich reducirt wird und sein frei werdendes Radical zu dem Metalle Verwandtschaft besitzt, so erhält man kein reines Metall; man hat in diesem Falle erst vor der Reduction das andere Oxyd zu entfernen.

Diejenigen Metalloxyde, welche den Sauerstoff am hartnäckigsten festhalten, reducirt man durch Erhitzen mit Kalium.

Auf nassem Wege kann man viele Metalle aus ihren Oxyden und Sauerstoffsalzen durch den galvanischen Strom, bei dem der Wasserstoff im status nascendi thätig ist, reduciren; oder durch die sogenannte Cimentation, d. h. das Einbringen eines Metalls in die wässrige Auflösung eines Metallsalzes, wodurch das Metall des letzteren abgeschieden wird, während ein Aequivalent des erstern dafür in die Auflösung geht. Gewöhnlich verunreinigt aber hierbei das fallende Metall das gefällte.

2. Verbindungen der Metalle mit dem Wasserstoffe. Kein Metall verbindet sich direct mit dem Wasserstoffe. Nur Tellur, Arsenik und Antimon vereinigen sich damit, aber nur wenn beide Stoffe im Augenblicke des Freiwerdens sich berühren. Es sind diese drei Verbindungen Gase. — Die Abscheidung der Metalle aus diesen Wasserstoffverbindungen erfolgt durch Glühen.

3. Verbindungen der Metalle mit dem Stickstoffe. Auch zwischen diesen Stoffen findet keine directe Verbindung statt; nur einige wenige Metalle verwandeln sich in Stickstoffmetalle, wenn über ihre Oxyde Ammoniakgas in der Wärme geleitet wird, wobei der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoffe des Oxyds Wasser giebt, der Stickstoff des Ammoniaks aber sich im status nascendi mit dem Metalle vereinigt. — Auch diese Verbindungen zersetzen sich durch Erhitzen in Metall und Stickstoff.

4. Verbindungen der Metalle mit dem Kohlenstoffe. Die Verbindung zwischen Metall und Kohlenstoff erfolgt auf directem Wege durch heftiges Glühen; aber nur wenige Metalle geben Verbindungen damit, unter denen das Kohlenstoffeisen die einzige bemerkenswerthe ist. — Die Darstellung des Metalls aus Kohlenstoffmetall geschieht durch Glühen des letztern mit dem Oxyde desselben Metalls, wodurch der Kohlenstoff und der Sauerstoff als Kohlenoxydgas entweichen.



5. Verbindungen der Metalle mit dem Schwefel. Wie mit dem Sauerstoffe lassen sich auch alle Metalle mit dem Schwefel verbinden, aber ebenfalls unter sehr verschiedenen Umständen.

Die meisten Metalle kann man durch Zusammenschmelzen des Metalls oder Metalloxyds mit Schwefel in Schwefelmetalle verwandeln; im letztern Falle entsteht dabei entweder schweflige Säure oder ein schwefelsaures Metalloxyd. Dieselben Verbindungen erzeugen sich, wenn man Metalle oder Metalloxyde im Schwefeldampfe glüht.

Bisweilen ist man genöthigt, höhere Temperaturen anzuwenden und dann überträgt man Schwefel von einem höhern Schwefelmetalle auf ein Metall oder Metalloxyd. Hierzu dienen die höheren Schwefelungsstufen der alkalischen Schwefelmetalle, die an das Metall oder Metalloxyd, mit dem sie geglüht werden, Schwefel abgeben und zu niedrigeren Schwefelungsstufen (gemengt mit schwefelsaurem Metalloxyd) werden, während das entstandene Schwefelmetall entweder für sich bleibt, oder sich mit dem alkalischen Schwefelmetalle zu einem oft in Wasser löslichen Schwefelsalze vereinigt, aus dem man nachher durch eine Säure das gebildete Schwefelmetall fällen kann, während das alkalische Schwefelmetall unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt wird.

Ein anderes Mittel, Schwefelmetalle darzustellen, ist das Glühen von Metalloxyden in Schwefelkohlenstoffdampf, wobei Schwefelmetall und Kohlensäure erzeugt wird.

Solche schwefelsaure Metalloxyde, die nicht schon unter der Glühhitze zersetzt werden, geben mit Kohle geglüht ebenfalls Schwefelmetall und Kohlensäure oder Kohlenoxyd, eine Methode der Darstellung von Schwefelmetallen, die besonders bei den Schwefelmetallen der Alkalien und alkalischen Erden Anwendung findet.

Der Schwefelwasserstoff ist ein besonders wirksames Mittel zur Erzeugung von Schwefelmetallen und zwar ebensowohl auf trockenem, als auf nassem Wege. Einige Metalle entziehen schon bei der Luftwärme dem Schwefelwasserstoffgas den Schwefel, andere erst in höherer Temperatur. Die meisten Metalle verwandeln sich aber in Schwefelmetalle, wenn man ihre Oxyde im Schwefelwasserstoffgase erhitzt, wobei zugleich Wasserdampf entsteht. Ebenso wirkt der Schwefelwasserstoff auf nassem Wege. Die in Wasser löslichen Alkalien und alkalischen Erden werden dadurch in lösliche Schwefelmetalle zersetzt, die sich aber mit einem Ueberschusse des Schwefelwasserstoffs zu löslichen wasserstoffschwefligen Schwefelsalzen verbinden. Salzanflösungen der wasserzersetzenden Metalle werden im Allgemeinen nicht durch Schwefelwasserstoff verändert, weil das entstehende Schwefelmetall sofort durch die freiwerdende Säure des Salzes wieder in Metallsalz und Schwefelwasserstoffgas zersetzt werden würde. Bei manchen dieser Salze kann alsdann auf dem Wege ein Schwefelmetall durch Schwefelwasserstoff erhalten werden, dass man eine die freiwerdende Säure bindende Basis zugeibt und nun Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, oder anstatt dieses Verfahrens sogleich ein wasserstoffschwefliges Schwefelsalz (lösliches Alkalischwefelmetall) zusetzt.

Die Schwefelmetalle der elektropositiven Metalle sind Sulfurete, die der elektronegativen dagegen Sulfide; die Alkalischwefelmetalle gehören aber zu jenen, verbinden sich daher nicht mit Sulfureten, sondern vorzugsweise mit Sulfiden. Da diese Schwefelsalze löslich sind, so benutzt man alkalische Schwefelmetalle zur Trennung unlöslicher Sulfurete und Sulfide von einander.

Die Darstellung der Metalle aus Schwefelmetallen (man pflegt auch hier die Reduction zu sagen) geschieht ebenfalls auf verschiedenen Wegen. Manche der edlen Metalle werden schon durch blosses Erhitzen reducirt. Andere Schwefelmetalle reducirt man durch Zusammenschmelzen mit einem Metalle, das grössere Verwandtschaft zum Schwefel hat. Noch andere lassen sich durch Glühen in Wasserstoffgas in Schwefelwasserstoff und Metall zersetzen. Aus allen Schwefelmetallen wird dadurch Metall reducirt, dass man sie mit überschüssigem Alkali oder alkalischer Erde zusammenschmilzt, wodurch alkalisches Schwefelmetall, gemengt mit schwefelsaurem und überschüssig freiem Alkali, entsteht; bisweilen hält hierbei das alkalische Schwefelmetall als Sulfuret einen Theil des Schwefelmetalls als Sulfid zurück, den man dann noch durch Röstung des Gemenges reduciren kann, weil alsdann das freie Alkali den verbrennenden Schwefel des Schwefelmetalls als schwefelsaures Salz bindet. — Die gewöhnlichste Reductionsmethode der Schwefelmetalle im Grossen ist aber das Röstverfahren, wobei der Schwefel zum Theil an der Luft wegbrennt und die höchste, in der Hitze beständige Oxydationsstufe des Metalls hinterlässt, zum Theil sich in Schwefelsäure verwandelt und mit dem Metalloxyd als basisch-schwefelsaures Salz zurückbleibt, das dann durch stärkere Hitze sich gänzlich in schwefelige Säure, Sauerstoff und Metalloxyd zersetzen lässt. Das auf diese Weise gewonnene Metalloxyd wird dann, wie oben angegeben, meist durch Kohle reducirt. — Eine andere Art der Röstung ist die mittelst Wasserdampf in der Glühhitze, wobei durch Zersetzen desselben mit Schwefelmetall Schwefelwasserstoff entsteht und Metalloxyd zurückbleibt, das dann wie gewöhnlich reducirt werden kann.

6. Verbindungen der Metalle mit dem Selen. Sie können auch durch blosses Zusammenschmelzen erzeugt werden. Die Reduction geschieht unter der Berücksichtigung, dass das Selen in der Regel mehr werth ist, als das Metall, weshalb man dasselbe nicht fortzurösten pflegt, sondern auf die beim Selen angegebene Weise behandelt. Der dabei erhaltene Rückstand ist ein Metalloxyd und muss wie ein solches reducirt werden.

7. Verbindungen der Metalle mit dem Phosphor. Im Allgemeinen vereinigen sich die Metalle nicht leicht mit dem Phosphor. Die wenigen bis jetzt bekannten Phosphormetalle sind entweder durch Erhitzen des Metalls mit Phosphordampf, oder durch Reduction von phosphorsauren Metalloxyden mit Kohle, oder durch Zusammenschmelzen von verglaster Phosphorsäure, Kohle und Metall, oder durch Glühen von Metall im Phosphorwasserstoffgase, oder endlich durch Fällung einer Metallaufösung mit Phosphorwasserstoffgas dargestellt worden. Von manchen Phosphormetallen destillirt der Phosphor in der Hitze ab mit Hinterlassung von Metall; aber bei andern hält die Reduction oft recht schwer. Man muss hier wie bei den schwererzsetzbaren Schwefelmetallen verfahren: zuerst mit einer starken Basis rösten, dann das gewonnene Metalloxyd mit Kohle reduciren.

8. Verbindungen der Metalle mit dem Bor und dem Kiesel. Sie entstehen durch Reduction bor- und kieselsaurer Metalloxyde mit Kohle in den höchsten Temperaturen; aber man kennt bis jetzt kaum eine dieser Verbindungen genau.

9. Verbindungen der Metalle mit dem Chlor (Brom, Jod). Das Chlor und überhaupt die Salzbildner lassen sich ebenso, wie Sauerstoff und Schwefel mit allen Metallen verbinden. Diese Verbindungen werden erzeugt

durch Zusammenbringen des Metalls mit dem Chlorgase, wobei häufig eine Feuererscheinung, wie bei der Oxydation und der Schwefelung, eintritt; oder durch Glühen der Metalloxyde im Chlorgase, wobei indessen bisweilen ein Zusatz von Kohle erforderlich ist, um die Entfernung des Sauerstoffs zu bewirken; oder durch Glühen der Metalle oder Metalloxyde im Chlorwasserstoffgase. Auf nassem Wege stellt man Chlormetalle dar durch Behandlung der Metalle mit Chlorwasser, oder gewöhnlich mit Königswasser; oder durch Zusammenbringen der Metalle oder Metalloxyde mit Salzsäure; oder durch doppelte Wahlverwandschaft, indem man Sauerstoffsalze der Metalle durch Chlormetalle der Alkalien zersetzt. — Die Reduction der Chlormetalle nimmt man auf trockenem Wege bei einigen edlen Chlormetallen durch blosses Erhitzen vor; bei vielen Chlormetallen durch Glühen im Wasserstoffgase, oder durch Erhitzen mit einem andern Metalle oder Metalloxyde; auf nassem Wege reducirt man edle Chlormetalle durch die bei der Reduction der Sauerstoffverbindungen edler Metalle angegebenen Methoden, oder durch den galvanischen Strom, oder durch die Cämentation.

10. Verbindungen der Metalle mit dem Fluor. Man erhält diese Verbindungen entweder durch Einwirkung der Metalle oder Metalloxyde auf wässrigen Fluorwasserstoff oder durch Zersetzung von Metallsalzen durch Fluorkalium. Die Reduction kann entweder nach vorhergehendem Glühen in Wasserdampf, wie bei Oxyden geschehen, oder man schmilzt das Fluormetall mit einer starken Base und Kohle.

11. Verbindungen der Metalle mit dem Cyan. Die seltenste Verbindungsweise dieser Stoffe unter einander ist die des directen Zusammenbringens des Metalls mit Cyangas; die Darstellung fast aller Cyanmetalle geht von der des Blutlaugensalzes aus, das man durch Glühen von kohlen-saurem Kali und Eisen mit stickstoffreicher Thierkohle bereitet, woraus man ferner das reine Cyankalium gewinnt. Mittelst dieser beiden Salze erhält man auf nassem Wege durch doppelte Wahlverwandschaft aus andern Metalloxyden und Salzen Cyanmetalle; oder durch Zersetzung des Cyanwasserstoffs durch Metalloxyde. Die Reduction vieler Cyanmetalle kann zwar durch Hitze vorgenommen werden, und, wo dies nicht angeht, durch Glühen mit einem leicht reducirbaren Metall-oxyd; aber gewöhnlich geschieht sie durch den galvanischen Strom, durch den Cyanmetalle vorzugsweise leicht zersetzt werden.

12. Verbindungen der Metalle unter einander. Diese Verbindungen, die man Legirungen, und, wenn Quecksilber darin ist, Amalgame nennt, werden in der Regel durch Zusammenschmelzen (Auflösen) dargestellt; seltner bedient man sich dazu der galvanischen Reduction auf nassem Wege. Bisweilen sind es wirkliche, bestimmten Mischungsgewichtszahlen entsprechende, chemische Verbindungen; gewöhnlich aber ist ein nur eingemengter Ueberschuss des einen Metalls darin. Erstere zeichnen sich oft durch Krystallisationsfähigkeit oder krystallinische Structur vor letztern aus. Beim langsamen Abkühlen einer Legirung erstarrt bisweilen zuerst ein Theil derselben in Krystallen, während ein anderer in der teigartig werdenden Masse noch längere Zeit flüssig bleibt; das zuerst Erstarrende ist nun entweder die wahre Verbindung, während der Ueberschuss des einen Metalls noch flüssig bleibt, oder umgekehrt. Man kann durch Ausschöpfen des Erstarreten oder Abgiessen des noch Flüssigen eine oberflächliche Trennung der Verbindung von dem überschüssigen Metalle vornehmen. Zuweilen entlässt eine in einer höheren Tem-

peratur dargestellte Legirung in einer geringeren Hitze entweder ganz oder theilweise das leichtflüssigere Metall, worauf sich ebenfalls eine Trennungsweise der Legirungen gründet (Saigerung). Am Vollständigsten geschieht diese aber, wenn das eine Metall flüchtig, das andere feuerbeständig ist, durch Verdampfung des flüchtigen. — Sehr oft sind Legirungen zweier oder mehrerer Metalle leichter schmelzbar, als jedes der in der Legirung befindlichen Metalle für sich (leichtflüssige Metallgemische); man gebraucht solche Legirungen zum Löthen, Abklatschen, Ventilplatten u. s. w.

Im Mineralreiche finden sich die Metalle entweder im freien Zustande, als sogenannte gediegene Metalle, doch nur etwa der vierte Theil aller bekannten; dann als einfache Oxyde, Doppeloxyde und Sauerstoffsalze, ferner häufig als einfache und doppelte Schwefelmetalle, als Schwefelsalze, als Verbindungen von Schwefelmetall mit Legirungen (Doppelmetalle), und selten als Verbindungen von Schwefelmetall und Metalloxyd (Oxysulfurete); sehr selten als Selenmetalle und Verbindungen von solchen mit Schwefelmetall; als Chlor- und Fluormetalle und nur sehr selten als Brom- und Jodmetalle; endlich als Legirungen (Doppelmetalle), unter denen die Tellur-, Arsenik- und Antimonmetalle die wichtigsten sind, auch, obwohl selten, als Amalgame.

Die Gewinnung der Metalle aus diesen Erzen im Grossen lehrt die Hüttenkunde; die dabei befolgten Methoden, die im Obigen bereits angedeutet sind, sollen im Folgenden bei den einzelnen Metallen näher angegeben werden.

Hinsichtlich ihres specifischen Gewichtes (das man übrigens von manchen Metallen noch nicht kennt), kann man die Metalle in Leichtmetalle, d. h. solche, deren specifisches Gewicht geringer, als 5,0, und Schwermetalle, oder solche, deren specifisches Gewicht grösser, als 5,0 ist, abtheilen. Ein chemischer Unterschied zwischen diesen beiden Abtheilungen findet aber nicht statt, sie gehen vielmehr in einander über.

## A. Die Leichtmetalle.

Kein Metall dieser Abtheilung findet sich in der Natur gediegen, alle kommen in Oxyden, Sauerstoff- und Haloidsalzen vor.

Sie sind alle fest, einige flüchtig, die meisten aber feuerbeständig; ob sie alle schmelzbar sind, ist bei der geringen Bekanntschaft mit ihrem metallischen Zustande noch nicht genügend untersucht. Ihre Farbe ist weiss oder grau.

Sie zersetzen alle das flüssige Wasser theils bei der Luftwärme, theils in höherer Temperatur. Daher geben denn auch diejenigen, die bei der Luftwärme das Wasser nicht zersetzen, mit verdünnten Säuren behandelt, Wasserstoffgas, und keins von ihnen wird durch Schwefelwasserstoffgas oder ein alkalisches Schwefelmetall oder Schwefelsalz als Schwefelmetall niedergeschlagen. Diejenigen, welche durch letztere niedergeschlagen werden, werden ebenso wie durch Alkalien als Oxyde gefällt. Die Oxyde dieser Metalle sind sämmtlich stärkere oder schwächere Basen.

Man unterscheidet die Leichtmetalle in Alkalimetalle, alkalische Erdmetalle und Erdmetalle, weil man die Oxyde der in diese Abtheilungen gehörigen Metalle Alkalien, alkalische Erden und Erden nennt.

## 1. Die Alkalimetalle.

Die Alkalimetalle sind leichter als Wasser, zersetzen dasselbe schon bei der Luftwärme und geben durch Oxydation die Alkalien, die in Wasser löslich sind, ätzend laugenartigen Geschmack und in der Auflösung auch einen eigenthümlichen Geruch haben, rothes Lackmuspapier bläuen und die Kohlensäure aus der Luft anziehen, wodurch sie sich allmählig in lösliche kohlensaure Salze verwandeln. Daher werden sie oder ihre Salze aus verdünnten Auflösungen nicht durch Kohlensäure oder kohlensaures Kali niedergeschlagen.

Die Alkalimetalle sind: das Kalium, das Natrium und das Lithium; man zählt zu ihnen noch das Ammonium, das zwar gar kein Metall, sondern nur ein zusammengesetztes, aus Stickstoff und Wasserstoff bestehendes Radical ist, aber in allen seinen Verbindungen den Alkalimetallen zur Seite steht.

### Das Kalium. K. 488,86.

Vorkommen. Das Kalium findet sich nur in Salzen in der Natur, unter denen kieselsaures Kali einen Bestandtheil sehr vieler und häufig vorkommender Mineralien und schwefelsaures Kali und Chlorkalium Bestandtheile des Meerwassers und der Soolen ausmachen. Aus der Ackererde, in die es aus den verwitterten Gebirgsarten gelangt, geht es in die Pflanzen über, die es in Salzen mit organischen Säuren enthalten, nach deren Verbrennung kohlensaures Kali in der Pflanzenasche zurückbleibt. Durch die Pflanzennahrung kommt es endlich, wiewohl in geringer Menge, auch in den Thierkörper.

Eigenschaften. Das Kalium ist zinnweiss, bei gewöhnlicher Luftwärme weich und geschmeidig, in der Kälte hart und spröde, vom specifischen Gewicht 0,86. Es schmilzt bei  $+55^{\circ}\text{C}$ ., lässt sich in der Rothglühhitze destilliren und giebt einen grünen Dampf. An der Luft läuft es durch Oxydation sehr schnell bleigrau und dann weiss an; erhitzt entzündet es sich und verbrennt mit rother Flamme zu Kali. Ausserdem verbrennt es in allen elektronegativen Gasen, wie Chlor, Cyan, und Dämpfen elektronegativer Grundstoffe, wie Brom, Schwefel, indem sich die entsprechenden Kaliumverbindungen erzeugen. Dann zersetzt es bei der Luftwärme oder bei stattfindender Erhitzung unter Feuererscheinung alle sauerstoffhaltigen Gase und Dämpfe, überhaupt die meisten Oxyde, Verbindungen der Salzbildner, des Schwefels u. s. w., und entzieht denselben den elektronegativen Bestandtheil. Wasser zersetzt das Kalium selbst noch unter  $0^{\circ}\text{C}$ . und entzündet den frei werdenden Wasserstoff, der dabei mit blauröthlicher Flamme brennt. Man bewahrt es deshalb in ganz gefüllten Gefässen unter reinem Steinöl (Kohlenwasserstoff) auf.

Darstellung. Man glüht ein Gemenge von rohem und raffinirten Weinstein in einem bedeckten Tiegel, bis keine brennbaren Gase mehr erscheinen, füllt die verkohlte, kohlensaure Kali, kohlensaure Kalkerde und Kohle (so viel als nöthig ist, um Kohlenoxyd zu bilden) enthaltende Masse in groben Stücken in eine schmiedeeiserne, beschlagene Retorte mit kurzem Halse, und destillirt bei heftigster Weissgluth in eine eiserne, gut abgekühlte Vorlage, aus der das Kohlenoxydgas entweichen kann. Da das Kalium beim Schmelzen Kohlenoxydgas ohne Zersetzung absorbirt, in stärkerer Hitze es reducirt und sich in ein Gemenge von Kali und Kohle verwandelt, in der Weissglühhitze aber gar nicht darauf wirkt: so muss bei der Destillation des Kaliums auf eine möglichst schnelle Abkühlung des Kaliumdampfes unter den Schmelzpunkt gesehen wer-

den, weil sonst eine grosse Menge einer festen, schwarzen, aus Kali, Kohle und Kohlenoxydkalium bestehenden Substanz erzeugt wird, die nicht nur die Ausbeute schmälert, sondern auch den Retortenhals verstopft. — Wenn kein Gas mehr kommt, nimmt man die Vorlage sogleich ab, füllt sie mit Steinöl, schabt das darin befindliche unreine Kalium heraus und bringt es unter Steinöl. Man destillirt es dann gleich darauf aus einer eisernen Retorte um, indem man das in Retortenhalse sich condensirende flüssige Kalium in eine Vorlage mit Steinöl tropfen lässt.

Die eben erwähnte schwarze Substanz hat die Eigenthümlichkeit, selbst wenn sie eine Zeitlang unter Steinöl gelegen hat, bei Luftberührung zu explodiren, wesshalb sie vorsichtige Behandlung erfordert. An der Luft wird sie zuerst roth, indem sich rhodizinsaures Kali ( $\overset{\cdot}{K}^3 \overset{\cdot}{C}^7 O^7$ ) bildet, das beim Lösen in Wasser sich in gelbes krokonsaures Kali ( $\overset{\cdot}{K} C^5 O^4$ ) und oxalsaures Kali ( $\overset{\cdot}{K} C^2 O^3$ ) zersetzt.

Das Kalium ist zuerst durch die Elektrolyse befeuchteten Kalihydrats und durch Einbringen von Eisen in die weissglühenden Dämpfe des Kalihydrats dargestellt worden.

Gebrauch. Man benutzt es zur Reduction solcher Verbindungen, die den elektronegativen Bestandtheil sehr innig gebunden enthalten, auch zur Absorption des Kohlenoxyds.

Verbindungen des Kaliums mit dem Sauerstoff. Es giebt zwei Oxyde des Kaliums, das Kaliumoxyd oder Kali und das Kaliumsuperoxyd.

1. Das Kali,  $\overset{\cdot}{K}$ , ist eine graulich weisse, in der Rothglühhitze schmelzbare und in heftiger Weissglühhitze flüchtige Masse, die sich mit wenigem Wasser unter Erglühen zu Hydrat verbindet. Ist die stärkste aller Basen. Wird nur erhalten, wenn man Kalium in einer gerade hinreichenden Menge Sauerstoff verbrennt.

Das Kalihydrat,  $\overset{\cdot}{K} H$  (Aetzkali, kaustisches Kali), ist eine feste harte, weisse, stark ätzende und geruchlose Masse, die an der Luft schnell zerfiest, Kohlensäure aufnimmt und mit ansehnlicher Wärmeentwicklung (durch Bindung von Krystallwasser) sich in Wasser auflöst. Ist auch in Alkohol löslich. Enthält 16 pct. Wasser, die nicht durch Wärme ausgetrieben werden können; schmilzt noch vor dem Glühen und verdampft langsam in starker Glühhitze. Seine Auflösung (Kalilauge, Aetzlauge) riecht eigenthümlich (laugenartig), schmeckt sehr ätzend, fühlt sich zwischen den Fingern sehr schlüpfrig an, indem sie die Haut stark angreift, und färbt rothes Lackmuspapier blau. Wegen seiner stark basischen Eigenschaften entzieht das Kalihydrat in der Auflösung oder beim Schmelzen säurehaltigen Körpern die Säuren und wirkt bei unorganischen und organischen Substanzen prädisponirend auf Säurebildung ein, wobei zuweilen Wasserzersetzung stattfindet. — Man stellt die Aetzlauge aus kohlen-saurem Kali und Kalk dar. Eine concentrirte Aetzlauge entzieht dem kohlen-sauren Kalk die Kohlensäure; daher verändert sich kohlen-saures Kali, das in 4 Gewichtstheilen Wasser aufgelöst ist, durch Kalk nicht. Löst man aber 1 Theil kohlen-saures Kali in 12 Theilen Wasser auf, bringt die Auflösung in einem blanken gusseisernen Kessel zum Sieden und setzt nach und nach  $\frac{3}{4}$  bis 1 Theil Kalk, der mit Wasser zum Brei gelöscht worden, hinzu, so wird durch den Kalk dem kohlen-sauren Kali alle Kohlensäure genommen und wasser-haltiges Kalihydrat erzeugt. Nachdem man durch eine filtrirte in verdünnte

Säure gegossene Probe sich von der Abwesenheit von kohlen-saurem Kali und durch etwas kohlen-saures Kali von der Abwesenheit von überschüssig zugesetztem Kalk überzeugt hatte, lässt man den kohlen-sauren Kalk in dem bedeckten Kessel durch Ruhe sich absetzen, schöpft die trübe Aetzlauge in verschliessbare Flaschen, giebt noch einmal Wasser auf den Rückstand, kocht ihn auf und verfährt damit ebenso. Die Aetzlauge setzt in den Flaschen noch einen schwachen Bodensatz von kohlen-saurem Kalk ab, kann mittelst eines Hebers davon abgehoben und in gut verschlossenen Flaschen zum Gebrauche aufbewahrt werden. Um sie concentrirt zu erhalten, muss man sie in blanken gusseisernen Gefässen höchstens bis zu 1,16 spezifisches Gewicht abdampfen, stärkere Lauge wird eisenhaltig. Soll sie daher trocken gemacht oder gar geschmolzen werden: so geschieht dies in feinsilbernen Schalen oder Tiegeln. Beim Eindampfen so lange umgeführte Lauge, bis sie eine krümelige Masse geworden, nennt man trockenenes kaustisches Kali; wird sie aber nach dem Verdampfen des Wassers so stark erhitzt, dass sie öltartig flüssig wird, und dann in blanke Eisenformen gegossen: so giebt sie das feste Kalihydrat (geschmolzenes Aetzkali, Aetzstein).

Das Aetzkali wird in der Chemie als Lösungs-, Fällungs-, Zersetzungs- und Absorptionsmittel gebraucht; die Aetzlauge, aus Pottasche oder Holz-asche dargestellt, benutzt man in der Seifensiederei, Harzbleicherei u. s. w., das feste Aetzkali dient ausser dem chemischen zum chirurgischen Gebrauche zum Aetzen (Aetzstein).

2. Das Kaliumsuperoxyd,  $\overset{\overset{\ddot{O}}{\parallel}}{\text{K}}$ , ist ein gelber, fester, schmelzbarer Körper, der sich im Wasser unter Sauerstoffentwicklung als Kalihydrat auflöst. Entsteht durch Verbrennen von Kalium in überschüssigem Sauerstoffgase und durch Schmelzen von Kalihydrat an der Luft, woher es auch kommt, dass bei letzterer Operation metallene Gefässe stark angegriffen werden.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Kaliums sind in Wasser löslich, enthalten meist kein Krystallwasser und verwittern nicht an der Luft. Ihre concentrirten Auflösungen geben mit überschüssiger Weinsäure versetzt einen weissen krystallinisch-körnigen Niederschlag, mit alkoholischer Platinchloridlösung einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid. Da sich die Ammoniak-salze gegen die genannten Reagenzien ebenso verhalten: so muss man sich durch einen Zusatz von Kalilösung zu einer Probe und Umschütteln oder Erwärmen erst überzeugen, ob auch dadurch nicht der Geruch des Ammoniaks entwickelt wird. Reine Kalisalze färben die Löthrohrflamme violett.

Kohlen-saures Kali,  $\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{K}}\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}$ , weisses, körniges, geruchloses, scharf laugenartig schmeckendes, nicht ätzendes Pulver, das an der Luft feucht wird, etwa gleiche Gewichtstheile luftwarmen, aber nur  $\frac{3}{4}$  kochenden Wassers zur Auflösung bedarf, sich in dieser zwischen den Fingern schlüpfrig anfühlt, rothes Lackmuspapier bläut, aus sehr concentrirter Auflösung in trüben zweigliedrigen Krystallen mit 2 H (20 pct.) anschießt, in starker Rothglühhitze schmilzt, ohne Kohlensäure zu verlieren, in der Weissglühhitze aber verdampft. Ist unlöslich in Alkohol und zerfliesst daher in Weingeist unter Abscheidung des Alkohols. — Wird im reinsten Zustande in der Chemie, im minder reinen in der Pharmacie, im unreinen (Pottasche) aber sehr häufig in den Gewerben, z. B. in der Seifensiederei und Glasfabrikation, und in der Haushaltung, z. B. zum Waschen und Büken (Lauge) gebraucht.

Darstellung der Pottasche (Pottaschensiederei). Alle Vegetabilien enthalten in grösserer oder geringerer Menge anorganische, dem Boden entzogene Bestandtheile, darunter Kieselsäure und Salze, namentlich des Kaliums, die in den Pflanzen zum Theil an organische Säuren gebunden sind. Beim Verbrennen vegetabilischer Körper verbrennen auch die organischen Säuren zu Kohlensäure, die vorhandenen anorganischen Bestandtheile folgen den in der Glühitze stattfindenden Verwandtschaftsgesetzen und so kommt es, dass man in der Asche stets kohlen-saures und kieselsaures Kali antrifft, von denen im Pflanzensaft nichts zu finden war. Die Aschenmenge, welche krautartige Pflanzen geben, ist weit bedeutender, als die, welche Hölzer liefern; bei jenen kann sie bis 10 pct. vom Gewichte betragen, bei diesen etwa nur  $1\frac{1}{2}$  pct. Die Holz-asche enthält im Wasser Lösliches und Unlösliches in sehr verschiedenen quantitativen Verhältnissen; die löslichen Salze machen 10 bis 28 pct., bisweilen sogar 40 pct. (Rebenasche) vom Gewichte der Asche aus. Die löslichen Salze sind kohlen-saures, schwefelsaures und kieselsaures Kali und Chlor-kalium, die unlöslichen kohlen-saure und phosphorsaure Kalk- und Bittererde, phosphorsaures Eisenoxyd und Kieselsäure.

Durch Auslaugen trennt man das Lösliche vom Unlöslichen in der Holz-asche, dampft die vom halb verkohlten Holze braun gefärbte Lauge in eisernen Pfannen unter Umrühren zur Trockenheit und glüht die braun gefärbte bröckliche Masse (rohe Pottasche) zur Entfernung aller färbenden Stoffe und allen Wassers so lange auf dem Heerde eines Flammofens (Calcinirofens), bis sie weiss geworden (calcinirte Pottasche).

Die calcinirte Pottasche enthält, ausser dem kohlen-sauren Kali 13 bis 17 pct. schwefelsaures Kali (entstanden beim Auslaugen aus der Zersetzung des schwefelsauren Kalks und kohlen-sauren Kalis), 3 bis 8 pct. Chlorkalium, etwas kieselsaures Kali, kohlen-saures Natron, und wenn heiss ausgelaugt wurde, auch phosphorsaures Kali.

Man stellt aus der calcinirten Pottasche ein gereinigtes kohlen-saures Kali dar, wenn man kalt bereitete Pottaschaufösung soweit eindampft, dass schwefelsaures Kali anschießt, die Mutterlauge weiter concentrirt, bis sie trübe wird und Krystalle von wasserhaltigem kohlen-saurem Kali giebt, diese herausnimmt und gut abtropfen lässt und dann in einem blanken eisernen Kessel so lange unter Umrühren erwärmt, bis sie trocken geworden sind.

Noch reineres kohlen-saures Kali (sal tartari) gewinnt man durch Verkohlen von gereinigtem Weinstein bei möglichst geringer Hitze, Auslaugen mit Wasser, Behandeln mit einem Strome von Kohlensäure (um alles kieselsaure Salz zu zersetzen), Aufkochen, Filtriren und Eindampfen bis zur Trockenheit. Enthält nur geringe Spuren von Chlor, Kalk- und Bittererde und Kieselsäure. Aus rohem Weinstein dargestelltes kohlen-saures Kali enthält Cyankalium, und wenn das Glühen in eisernen Gefässen vorgenommen worden war, auch Kalium-eisencyanür.

Reinstes kohlen-saures Kali wird aus zweifach-oxalsäurem Kali bereitet. Man stellt letzteres Salz dadurch dar, dass man ein Quantum käuflicher Oxal-säure in zwei gleiche Theile theilt, die eine Hälfte nach dem Auflösen mit gereinigter Pottasche neutralisirt, die andere Hälfte zugeibt, gemeinschaftlich zur Krystallisation eindampft und die erhaltenen Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt. Die gereinigten Krystalle in einem Silber- oder Platintiegel gebrannt hinterlassen ein ganz reines kohlen-saures Kali.



**Alkalimetrie.** Man nennt so die Lehre von der Prüfung der kohlen-sauren und kaustischen Alkalien auf ihren Gehalt an Kali oder Natron, die an Kohlensäure gebunden oder frei sind. Es giebt dazu verschiedene Verfah-rungsweisen, Maass- und Gewichtsanalysen. Bei beiden wird mit Schwefel-säure das kohlen-saure oder kaustische Alkali verbunden; bei jenen wird die zur Neutralisation erforderliche Menge Schwefelsäure genau abgemessen, bei diesen die ausgetriebene Menge Kohlensäure durch den Gewichtsverlust bestimmt.

Zur Maassanalyse bereitet man zuvor einen grösseren Vorrath sogenann-ter Probesäure aus 1 Gewichtstheil gewöhnlicher käuflicher englischer Schwefel-säure und  $5\frac{1}{2}$  Gewichtstheile Wasser. Um nun deren Säuregehalt genau zu prüfen (um eine titrirte Säure zu gewinnen), übergiesst man 113 Gran stark erhitztes, reines zweifach-kohlensaures Natron (das dadurch einfach-kohlensaures Natron geworden) mit soviel Wasser, dass es sich vollkommen auflöst, färbt die Lösung mit etwas Lackmustrinctur, füllt eine 50 Cubikcentimeter fassende und in halbe CC. (also in 100 Grade) getheilte Bürette mit jener Probesäure und giesst davon so lange vorsichtig und unter Umrühren zu dem kohlen-sauren Natron, bis die Lackmustrinctur anfängt hellroth zu werden. Die Anzahl der verbrauchten Grade Probesäure  $x$  giebt die Titrirung. Nämlich  $x$  Grade jener Probesäure sind erforderlich, 113 Grane reines kohlen-saures Natron zu neutralisiren und werden also auch hinreichen, 100 Grane reines Kali zu neutralisiren, da das Mischungsgewicht des kohlen-sauren Natrons sich zum Mischungsgewicht des reinen Kalis verhält wie 113 zu 100. Verdünnt man also  $x$  Grade der Probesäure in der Bürette mit  $100 - x$  Graden reinen Wassers, so wird man eine titrirte Säure erhalten, von der jeder Grad 1 pct. Kali entspricht. Diese Titrirung hat man jedesmal wieder vorzunehmen, wenn man sich neue Probesäure bereitet.

Die Maassanalyse führt man nun so aus, dass man von dem zu prüfenden kohlen-sauren Kali 100 Gran abwägt, mit heissem Wasser zerreibt, das Lös-liche vom Unlöslichen abfiltrirt, das Filtrum auswäscht und Lösung und Wasch-wasser untereinander gerührt und mit Lackmustrinctur schwach gefärbt durch die titrirte Säure aus der Bürette neutralisirt. Die verbrauchten Grade zeigen die Procente des an Kohlensäure und Kieselsäure gebundenen Kalis an.

Kalilauge kann man ebenso prüfen; ist in 100 Gran Lauge zu wenig Kali drin, so nimmt man  $x \times 100$  Gran und dividirt die gefundenen Kali-procente durch  $x$ .

Manche Pottaschsorten, z. B. die nordamerikanische Steinsche, enthalten Aetzkali; hierbei bestimmt man wie gewöhnlich den Kaligehalt, reibt dann 100 Gran mit 300 Gran Chlorbaryum zusammen, laugt und wäscht die Masse mit Wasser aus, wodurch das entstandene Chlorkalium mit einer dem Aetzkali äquivalenten Menge Baryterde in die Flüssigkeit gehen, und prüft noch einmal alkalimetrisch. Die letzte Probe giebt den Aetzkaligehalt, die erste den ge-samten Kaligehalt; die Differenz beider also den an Kohlensäure gebundenen Kaligehalt.

Dieselbe titrirte Probesäure kann auch zur Prüfung von kohlen-saurem und kaustischem Natron dienen; man wiegt dann nur 66 Gran (oder  $x \times 66$  Gr. und dividirt nachher die gefundenen Procente durch  $x$ ) davon ab und verfährt wie oben.

Wenn man den Natrongehalt einer Pottasche bestimmen soll: so kann man durch folgendes Verfahren ein der Wahrheit sich näherndes Resultat erlangen. Die Probe wird mit Schwefelsäure schwach übersättigt, eingetrocknet, geglüht und gewogen. Man legt die erhaltenen schwefelsauren Salze auf ein gewogenes Papierfiltrum und wäscht sie so lange mit einer kalt gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali, als sich das spezifische Gewicht der ablaufenden Salzlösung noch erhöht. Es wird nämlich durch die Lösung von schwefelsaurem Kali nur das schwefelsaure Natron entfernt. Nachher trocknet man das Filtrum, wägt es und findet dadurch als Gewichtsverlust das Gewicht des schwefelsauren Natrons. Es verhält sich nun das Gewicht aller schwefelsauren Salze zum Gewicht des schwefelsauren Natrons wie  $100 : x$ ; das Mischungsgewicht des schwefelsauren Natrons aber zu dem des kohlen-sauren  $= x : y$ , wo dann  $y$  die Procente kohlen-sauren Natrons in der geprüften Pottasche anzeigt.

Zur Gewichtsanalyse gebraucht man einen aus zwei leichten Digerirflaschen bestehenden Apparat, der folgendermaassen eingerichtet ist. Jede der beiden Flaschen ist mit doppelt durchbohrtem Kork versehen; in dem der Lösungsflasche befinden sich eine gerade Glasröhre (Lufröhre), die bis auf den Boden herabreicht, und eine gekrümmte, welche die Lösungsflasche mit der mit concentrirter Schwefelsäure halb gefüllten Säureflasche so verbindet, dass sie durch den Kork der letztern bis auf den Boden herabgeht; eine zweite gerade Glasröhre (Saugröhre) im Kork der Säureflasche führt in die Luft. Die Pottaschprobe wird zuerst geglüht, um Wasser auszutreiben und etwa vorhandenes doppelt-kohlensaures Kali zu zersetzen, dann 3,145 Gramme davon abgewogen, in Wasser gelöst, vom Ungelösten abfiltrirt, das Filtrum ausgewaschen und die ganze Flüssigkeit in die Lösungsflasche gegossen, deren Lufröhre man mit einem Wachspfropf schliesst. Man wiegt nun den ganzen Apparat, saugt dann an der Saugröhre, so dass etwas Luft aus der Lösungsflasche durch die Schwefelsäure herauskommt und bewirkt dadurch nach dem Aufhören des Saugens das augenblickliche Zurücksteigen von Schwefelsäure in die Lösungsflasche. Die entweichende Kohlensäure nimmt ebenfalls ihren Weg durch die Säure, wodurch sie getrocknet wird. Man fährt nun mit Saugen so lange fort, als noch Kohlensäure entwickelt wird, entfernt, wenn die Kohlensäure völlig ausgetrieben, den Wachspfropf, und zieht durch Saugen an der Saugröhre so lange Luft durch die Lufröhre und den ganzen Apparat, bis alle Kohlensäure dadurch verdrängt ist. Dann wägt man den Apparat wieder und findet dadurch den Gewichtsverlust, den er durch das Fortgehen der Kohlensäure erlitten. Da 3,145 Gr. reines kohlen-saures Kali gerade 1 Gramme Kohlensäure enthalten: so giebt jeder Centigramme Gewichtsverlust gerade 1 pct. kohlen-saures Kali an.

Eine Pottasche, die neben kohlen-saurem auch kaustisches Kali enthält, was man durch die oben angegebene Behandlung mit Chlorbaryum erfährt, prüft man zuerst auf ihren Gehalt an kohlen-saurem Kali, dann wird eine zweite Probe mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak abgedampft und geglüht und mit dem Rückstande eine zweite Prüfung auf kohlen-saures Kali angestellt; die Differenz beider giebt die Menge des kohlen-sauren Kalis, das durch die Behandlung mit kohlen-saurem Ammoniak entstanden war, woraus sich denn die Menge des kaustischen Kalis berechnen lässt.

Die oben beschriebene Gewichtsanalyse kann man auch zur Prüfung des kohlen-sauren Natrons anwenden, man hat dann nur 2,421 Gramme von der Probe abzuwägen (s. kohlen-saures Natron).

Zweifach-kohlen-saures Kali,  $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot}{\text{O}}_2 + \overset{\cdot}{\text{H}}$ , bildet luftbeständige, zweigliedrige Krystalle, die neutral reagiren, sich in 5 Theilen kalten Wassers lösen, durch Erhitzung oder Kochen der Auflösung aber das Wasser und die Hälfte der Kohlensäure verlieren. Krystallisirt aus einer Auflösung von kohlen-saurem Kali, wenn man sie mit Kohlensäure sättigt, und entsteht am schnellsten, wenn man verkohlten Weinstein der Einwirkung der Kohlensäure aussetzt und mit  $+ 70^\circ \text{C}$ . warmem Wasser auslaugt. — Ein Mischungsgewicht kohlen-saures Kali mit einem Mischungsgewicht zweifach-kohlen-sauren Salzes gemengt und in  $+ 60^\circ \text{C}$ . warmem Wasser aufgelöst giebt zerfliessliche Krystalle von anderthalb-kohlen-saurem Kali,  $\overset{\cdot}{\text{K}}^2\overset{\cdot}{\text{C}}\overset{\cdot}{\text{O}}_3$ .

Schwefelsaures Kali,  $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{S}}$ , krystallisirt in harten, farblosen, zweigliedrigen Krystallen von bitterlichem Geschmacke, löslich in 10 Theilen kaltem und 4 kochenden Wassers, unlöslich in Alkohol, in der Hitze decrepitirend, in lebhafter Rothglühhitze schmelzend. Aus der aus Pottasche gemachten Aetzlauge krystallisirt es in sehr grossen tafelförmigen Krystallen. Ist ein Bestandtheil des aus Seetang bereiteten Kelps und Varecs, woraus es durch Krystallisation als Nebenproduct der Jodgewinnung dargestellt wird. Wird ausserdem durch Neutralisation des sauren schwefelsauren Kalis dargestellt und bleibt als Rückstand der Bereitung der rothen rauchenden Salpetersäure.

Zweifach-schwefelsaures Kali,  $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{S}}_2 + \overset{\cdot}{\text{H}}$ , bildet farblose, zwei- und eingliedrige Krystalle von saurem Geschmacke, schmilzt bei  $+ 200^\circ \text{C}$ . zur weissen undurchsichtigen Masse, löst sich in  $\frac{1}{3}$  Theil kochenden Wassers, wird aber von vielem Wasser in freie Säure und neutrales Salz zersetzt. In der Glühhitze giebt es zuerst Wasser, rauchende Schwefelsäure, dann schwefelige Säure und Sauerstoff und hinterlässt neutrales Salz. Bleibt als Rückstand der Salpetersäure-darstellung und wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von einem Mischungsgewicht neutralen Salzes mit 1 Mischungsgewicht Schwefelsäurehydrat.

Salpetersaures Kali (Salpeter),  $\overset{\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot}{\text{N}}$ , krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, kühlend salzig schmeckenden zweigliedrigen Säulen, die wegen eingeschlossener Mutterlauge oft schon in gelinder Wärme bersten und beim Zerreiben feucht werden. Löst sich in 3 Theilen luftwarmen und weniger als  $\frac{1}{2}$  Theil kochenden Wassers. Schmilzt noch unter der Glühhitze und erstarrt beim Abkühlen zu einer, wenn es rein ist, im Bruche krystallinisch grobstrahligen Masse. In stärkerer Hitze entwickelt es Sauerstoffgas und oxydirt daher die meisten Körper, selbst edle Metalle, manche Stoffe unter Verpuffung. Mit Phosphor verpufft es schon durch den Schlag eines warmen Hammers. Durch starke Erhitzung wandelt es sich zuerst in salpétrigsaures Kali, bei stärkster Hitze in Kali um. — Salpetersaure Salze erzeugen sich da, wo stickstoffhaltige Körper (Ammoniak) in Berührung mit starken Basen (Kali, Kalk und Bittererde) eine langsame Verwesung erleiden (vergl. Salpetersäurebildung Seite 68). Daher finden sich jene Salze an vielen Stellen, an denen eine solche Zersetzung vorgeht, wie in den berühmten und ergiebigen Salpeter-

höhlen Ceylons, die den ostindischen Rohsalpeter liefern; in den flachen Gegenden Ungarns umfern Debreczin, auf denen der sogenannte Kehrsalpeter gewonnen wird; im Erdboden in der Nähe von Abtrittsgruben, Viehställen u. s. w. (Wiener Gaysalpeter). Zur Salpetergewinnung hat man deshalb künstlich Salpetererde aus einem Gemenge von verfaulten thierischen Substanzen, Erde und Kalkschutt bereitet, das in Haufen oder Wällen locker aufgeschüttet längere Zeit hindurch sich überlassen und durch fleissiges Begiessen und Abhalten zu grosser Hitze und zu grosser Kälte vor dem Anstrocknen bewahrt wird. Durch systematisches Auslangen der Salpetererde gewinnt man eine Auflösung der salpetersauren Salze, meist salpetersaure Kalk- und Bittererde, die man durch Holzaschen- oder Pottaschlange zersetzt (bricht). Die eingedampfte Brühe giebt braungefärbte Salpeterkrystalle, den sogenannten Rohsalpeter, wie er auf ähnliche Weise dargestellt auch aus Ostindien in den europäischen Handel gebracht wird. Der Rohsalpeter, welcher Chlornatrium und Chlorkalium enthält, wird in einer geringen Menge Wassers heiss aufgelöst und das unaufgelöste Kochsalz aus dem Kessel entfernt, dann verdünnt man mit Wasser, setzt Leimauflösung zu und bringt zum Sieden, wodurch der braune Extractivstoff mit dem Leim zu einer unauflöselichen Schaumdecke sich erhebt, die abgeschöpft wird. Man lässt nun die Lösung anschliessen, wodurch man grosse Krystalle (raffinirten Salpeter) gewinnt, die nur wenig Chlorkalium und Chlornatrium enthalten, während der grösste Theil dieser Salze in der Mutterlauge bleibt. Wegen der in grossen Krystallen vorhandenen mit Mutterlauge gefüllten Höhlungen wird der raffinirte Salpeter, um ihn ganz rein zu erhalten, nochmals in wenigem Wasser heiss gelöst, dann in flache Kästen geschöpft und darin so lange geführt, bis er erkaltet ist. Den sich aussondernden Krystallbrei, das Salpetermehl, bringt man in Waschkästen, in denen man die Mutterlauge zuerst abtropfen lässt, dann übergiesst man ihn mit einer reinen gesättigten Salpeterlösung, die nur die fremden Salze auszieht, und wiederholt dieses Waschen mit reinem Wasser. Zuletzt wird das gewaschene Salpetermehl bei gelinder Wärme in einer Pfanne getrocknet.

Häufig wird auch Salpeter durch Zersetzung des salpetersauren Natrons dargestellt. Es geschieht dies entweder durch Chlorkalium oder kohlen-saures Kali. Beim ersten Verfahren löst man salpetersaures Natron und Chlorkalium im Verhältniss der Mischungsgewichte (mit Berücksichtigung des Kochsalzgehalts des ersten Salzes) in einer geringen Menge heissen Wassers auf und lässt den gebildeten Salpeter anschliessen, wobei das Chlornatrium in der Mutterlauge zurückgehalten wird. Beim zweiten Verfahren setzt man das salpetersaure Natron zu einer concentrirten Auflösung von Pottasche, zieht das sich krystallinisch aussondernde kohlen-saure Natron (mit 1 Mischungsgewicht Wasser) heraus, so lange dasselbe noch erscheint, und lässt dann den Salpeter anschliessen. Die Raffinirung des aus salpetersaurem Natron gewonnenen Salpeters geschieht durch das oben erläuterte Waschverfahren.

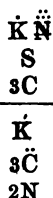
Die Reinheit des Salpeters prüft man durch folgende Reactionen. Kalk-erde findet man nach dem Versetzen mit Salmiak und Ammoniak, durch Oxal-säure, Bittererde nach dem Abfiltriren der oxalsäuren Kalkerde durch phosphorsaures Natron; schwefelsaure Salze in einer neuen Probe durch Chlorbaryum; Chlormetalle ebenso durch salpetersaures Silberoxyd und Natron, dadurch, dass

man ein grösseres Quantum des Salpeters mit reiner Salpeterlösung wäscht, die Waschlauge eindampft und darin entweder mit antimonssaurem Kali prüft (doch nur wenn keine Kalk- und Bittererde vorhanden war), oder eine trockne Probe davon mit Alkohol übergiesst und zusieht, ob die Flamme desselben gelbe Ränder erhält.

Den Salpeter gebraucht man zur Bereitung des Schiesspulvers und anderer Feuerwerkssätze, zur Darstellung der rothen rauchenden Salpetersäure, der Schiessbaumwolle, als Oxydationsmittel auf trockenem Wege, daher zur Darstellung des chromsauren Kalis u. s. w., auch als Zusatz zum Kochsalz beim Pökeln des Fleisches.

Schiesspulver ist ein Gemenge von 75 pct. Salpeter,  $18\frac{1}{2}$  Kohle und  $11\frac{1}{2}$  Schwefel, zu dem möglichst reine Materialien genommen werden, also bestraffinirter Salpeter, destillirter Schwefel und Kohle aus einem lockern, harzfreien Holze, wie Faulbaum (*Rhamnus frangula*), das im Safte geschnitten, von der Rinde befreit und in eisernen Cylindern verkohlt wird. Diese drei Substanzen werden in dem obigen Verhältnisse, das übrigens für verschiedene Zwecke abgeändert wird, abgewogen; dann durch Stampfen oder Zerreiben mittelst kleiner Bronzekügel in drehbaren Tonnen zerkleinert; ferner durch Stampfen mit etwas Wasser oder durch Walzen verdichtet; endlich auf Pergamentsieben mittelst eines hölzernen, linsenförmigen Läufers gekörnt; zuletzt getrocknet und bisweilen auch noch in drehbaren Tonnen geglättet. Sprengpulver (Berner Pulver) bereitet man auch durch Einspritzen von feinen Wasserstrahlen in den trockenem in sich drehenden Tonnen befindlichen Pulversatz, wodurch runde, aber sehr wenig feste Körner gebildet werden. — Die Eigenschaften des Pulvers hängen einmal von dem richtigen Mengeverhältnisse und der Reinheit der Materialien, dann aber auch wesentlich von der Beschaffenheit der Kohle, der Dichtigkeit des Satzes und der Grösse der Körner ab. In starker Hitze dargestellte Kohle giebt schwerer, in geringer sehr leicht entzündliches Pulver; denselben Einfluss äussern grössere oder geringere Dichtigkeit des Satzes, bedeutendere oder geringere Grösse der Körner. Gutes Pulver brennt so allmähig ab, dass der Kugel Zeit bleibt, sich in Bewegung zu setzen, und die Entwicklung der Gase dann vollständig erfolgt ist, wenn die Kugel den Lauf des Gewehrs verlässt. Sehr leicht entzündliches (zertrümmerndes) Pulver erzeugt aber die Gase so plötzlich, dass entweder mit der Kugel viel unverbranntes Pulver fortgeschleudert oder der Lauf gesprengt wird. Für stärkere oder zähere Rohre, wie die der Jagdgewehre, kann man daher wohl ein feineres Pulver anwenden, es muss aber um so dichter sein; die weit weniger zähen Kanonenrohre von Bronze oder gar von Gusseisen erfordern ein grobes, dichtes Pulver. Das lockerste Pulver wird zum Sprengen gebraucht, bei dem also gerade das ganz unverdichtete Berner Pulver die besten Dienste thut.

Bei der Entzündung des Schiesspulvers, die bei etwa  $+ 270^{\circ}$  C. oder auch schon durch heftigen Stoss oder Schlag erfolgt, wirken die Gemengtheile desselben gegenseitig auf einander, indem sie theils feste, theils gasförmige Producte liefern, welchen letzteren die expandirenden Wirkungen des Schiesspulvers zuzuschreiben sind.



Der nach der Schiesspulverexplosion wahrnehmbare Geruch des Schwefelwasserstoffs entsteht durch die Zersetzung des Schwefelkaliums unter Mitwirkung der Kohlensäure und des Wasserdampfs der atmosphärischen Luft. Auch zieht das Schwefelkalium Wasser an und veranlasst so das Rosten der Gewehre.

Man prüft den Effect des Schiesspulvers im Kleinen durch die Stangen- und Federproben, im Grossen durch Probemörser und Pendelproben.

Die quantitative Analyse des Schiesspulvers bewerkstelligt man durch Trocknen einer abgewogenen Menge desselben über Schwefelsäure, wodurch der Wassergehalt gefunden wird; dann laugt man es auf einem gewogenen Filtrum aus, dampft den Salpeter ab, wägt ihn und ebenso das getrocknete Filtrum mit Kohle und Schwefel. Letztere beide trennt man durch Behandeln mit einem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Alkohol, wodurch man den Schwefel auflöst und darauf das Gewicht der getrockneten Kohle bestimmt. Die Kohle lässt sich endlich noch durch organische Elementaranalyse auf ihren Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff prüfen, auch einäschern, um die feuerbeständigen Verunreinigungen derselben und des Schwefels zu finden.

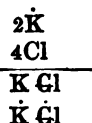
Knallpulver ist ein Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 2 Pottasche und 1 Schwefel, das beim langsamen Schmelzen plötzlich mit furchtbarer Gewalt explodirt, indem sich das gebildete Schwefelkalium auf Kosten des Salpeters in schwefelsaures Kali verwandelt und Stickstoffgas entwickelt.

Schnellfluss (BEAUMÉ's Schnellfluss) heisst ein Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 1 Schwefel und 1 feiner trockner Sägespäne, das in eine halbe Nusschale gefüllt und mit einer glühenden Kohle entzündet eine hineingelegte kleine Silbermünze beim Abbrennen zum Schmelzen bringt.

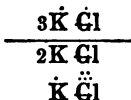
Weisser Fluss ist ein Gemenge von gleichen Theilen Salpeter und rohem Weinstein, das in einen glühenden Tiegel geworfen zu einem Gemenge von kohlen-saurem und salpetrigsaurem Kali abbrennt und als Beförderungsmittel des Schmelzens (Fluss) von Metallen benutzt wird.

Schwarzer Fluss ist ein Gemenge von 1 Theil Salpeter und 2 rohem Weinstein, das ebenso wie voriges behandelt ein Gemenge von kohlen-saurem Kali, Cyankalium und Kohle giebt, welches man als Fluss- und Reductionsmittel beim Metallschmelzen anwendet.

Unterchlorigsaures Kali,  $\text{KClO}$ , existirt nur im aufgelösten Zustande und kann durch Vermischen von Kalilösung und unterchloriger Säure bereitet werden. Gewöhnlich stellt man indessen dieses Salz gemengt mit Chlorkalium (Eau de Javelle) aus Aetzkalkilauge dar, in die man so lange Chlorgas leitet, bis sie Lackmuspapier stark bleicht.

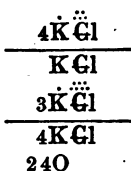


Oder man zersetzt Chlorkalk, der ein analoges Gemenge von unterchlorig-saurer Kalkerde mit Chlorcalcium ist, mit kohlen-saurer Kali auf kaltem Wege. Es ist eine wasserhelle nach unterchloriger Säure riechende Flüssigkeit, welche an der Luft allmählig Kohlensäure aufsaugt und unterchlorige Säure verliert, beim Erhitzen aber sich in Chlorkalium und chloresaurer Kali umsetzt.



Sie bleicht Pflanzenfarben, indem aus dem unterchlorig-sauren Kali Chlorkalium entsteht; leichter noch, wenn man sie mit einer Säure versetzt, weil alsdann aus dem Chlorkalium Salzsäure und aus dem unterchlorig-sauren Kali unterchlorige Säure abgeschieden werden, die sich im Moment des Freiwerdens in Wasser und Chlor umwandeln. Auch anorganische Körper werden dadurch oxydirt. Dient als minder gutes Fleckwasser, wie die S. 122 angegebenen Flüssigkeiten, welche freie unterchlorige Säure enthalten.

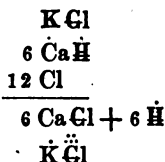
Chloresaurer Kali,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} \text{ Cl}$ , krystallisirt in zwei- und eingliedigen, gewöhnlich in tafelförmigen Krystallen, ist farb- und geruchlos, luftbeständig, von salpeterähnlichem Geschmacke, in 16 Theilen luftwarmen und in 2 siedenden Wassers löslich, schmilzt in gelinder Hitze ohne Zersetzung, verwandelt sich in stärkerer unter geringer Sauerstoffentwicklung in ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorig-sauren Kali und giebt endlich bei noch stärkerer Erhitzung seinen ganzen Sauerstoffgehalt ab.



Es wirkt auf trockenem Wege kräftiger oxydirend als Salpeter, explodirt heftig wenn es mit brennbaren Körpern gemengt, wie Schwefel oder Phosphor, erhitzt, gerieben oder gestossen wird und bringt leicht brennbare Körper (z. B. Zucker) zur Entzündung, wenn man ein Gemenge derselben mit chloresauren Kali mit concentrirter Schwefelsäure berührt.

Man stellt es dadurch dar, dass man Eau de Javelle bis zur völligen Zerstörung der unterchlorigen Säure abdampft und das Gemenge von chloresauren Kali und Chlorkalium durch Krystallisation trennt; oder eine Chlorkalklösung ebenso behandelt, dann mit Chlorcalcium zersetzt und das erzeugte chloresaurer Kali anschiessen lässt, wobei Chlornatrium in der Mutterlauge bleibt; oder ein Gemenge von gleichen Mischungsgewichten kohlen-sauren

Kalis und gebrannten Kalks mit Chlorgas sättigt, wodurch kohlensaure Kalkerde, Chlorkalium und chlorsaures Kali entstehen, aus denen man die letztern beiden mit siedendem Wasser aussieht und das chlorsaure Kali auskrystallisiren lässt; oder endlich am Vortheilhaftesten dadurch, dass man ein Gemenge von Chlorkalium mit trockenem Kalkhydrat mit Chlorgas behandelt und chlorsaures Kali vom Chlorcalcium durch Krystallisation scheidet.



Man gebraucht das chlorsaure Kali in der Chemie zur Sauerstoff- und Chlor-entwicklung, in der Technik zur Darstellung vieler Feuerwerkssätze und ehedem auch zur Fabrikation derjenigen Zündhölzer, die sich beim Berühren mit Schwefelsäure (in einem Fläschchen mit Asbest enthalten) entzündeten und deren Zündmasse aus chlorsaurem Kali, Zucker, Schwefel, einem färbendem Körper und Gummi bestanden.

Ueberchlorsaures Kali,  $\text{K Cl}_2$ , bildet kleine zweigliedrige Krystalle, die sich in 90 Theile kalten und 6 Theile kochenden Wassers lösen, die Salzsäure nicht zersetzen und sich daher nicht durch dieselbe gelb färben (wodurch ein Gehalt von chlorsaurem Kali verrathen wird), beim Erhitzen Sauerstoff abgeben und Chlorkalium werden, und, mit brennbaren Körpern gemengt, minder leicht durch Stoss und Schlag explodiren als chlorsaures Kali. — Man stellt es aus chlorsaurem Kali dadurch dar, dass man dasselbe so lange schmilzt, bis es dickflüssig wird, und eine herausgenommene Probe durch Salzsäure nur noch schwach gelb wird, die erkaltete Masse pulvert, mit kaltem Wasser das Chlorkalium auslaugt, den Ueberrest in siedendem Wasser löst und durch Krystallisation reinigt. — Es wird zur Darstellung der Ueberchlorsäure gebraucht, ausserdem auch zur Bereitung von Feuerwerkssätzen, da es minder gefährlich zu handhaben ist, als chlorsaures Kali und eine reichlichere Menge Sauerstoff entwickelt.

Cyansaures Kali,  $\text{K Cy}$ , krystallisirt in farblosen dünnen Schuppen, schmeckt salpeterartig, ist ohne Zersetzung schmelzbar, in kaltem Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber allmählig, schneller beim Erhitzen damit in zweifach-kohlensaures Kali und fortgehendes Ammoniak. Es löst sich leicht in heissem Weingeist und krystallisirt beim Abkühlen heraus. Säuren zersetzen es unter Aufbrausen von Kohlensäure in Kali und Ammoniaksalz, Essigsäure liefert essigsäures und cyanursaures Kali. — Man erhält es durch Zusammenschmelzen von 8 Theilen entwässerten Blutlaugensalzes und 3 Theilen kohlensauren Kalis, wodurch Cyankalium und Eisen entstehen, Abnehmen der geschmolzenen Masse vom Feuer und allmähliges Zusetzen von 15 Mennige unter Umrühren, wobei Blei abgesondert wird, Ausgiessen des dünnflüssigen Salzes und Ausziehen mit heissem Spiritus.

Kieselsaures Kali entsteht in sehr verschiedenen Sättigungsverhältnissen, wenn man Kieselsäure in Aetzlauge löst oder mit kohlensaurem Kali zusammenschmilzt. Frisch gefällte gallertartige Kieselsäure löst sich leicht in kalter Aetzlauge, geglühte schwierig, aber leicht beim Kochen. Geglühter und pulverisirter Feuerstein verhält sich wie letztere, aber gepulverter Quarz ist auch in sie-



dender Aetzlauge schwer löslich. Die durch Auflösen von Kieselsäure in Aetzlauge bereitete Flüssigkeit (Kieselfeuchtigkeit) reagirt stark alkalisch und schmeckt langenartig ätzend, zieht Kohlensäure aus der Luft an und setzt dabei gallertartige Kieselsäure ab; dasselbe geschieht beim Vermischen mit Säuren; lösliche Baryt-, Strontian-, Kalk- und Thonerdesalze geben damit in Wasser unlösliche Niederschläge von kiesel-sauren Salzen, die etwas Kali enthalten. 2 Theile kohlen-saures Kali mit 1 Theil Kieselsäure zusammengeschmolzen, giebt farbloses, glas-ähnliches kiesel-saures Kali ( $K^2Si^2$ ), das an der Luft zerfliesst. Durch Zusammen-schmelzen von 10 Theilen Pottasche, 15 Quarzpulver und 1 Kohle (wodurch das schwefelsaure Kali der Pottasche zersetzt wird) erhält man ein blasiges, schwer schmelzbares und hartes Glas (Wasserglas,  $K^3Si^6$ ), das gepulvert sich durch langes Kochen vollständig in Wasser auflöst, beim Abdampfen eine syrupdicke Masse giebt, die dann ausgestrichen an der Luft zu einem glasigen Firniss ein-trocknet, und, mit Kreide gemengt, als gegen Entzündung schützender Ueberzug auf Theaterdecorationen benutzt wird. Die verdünnte Auflösung wird von der Kohlensäure der Luft zersetzt, die concentrirte aber nicht; durch lösliche alkali-sche Erdsalze entstehen durch sie ähnliche unlösliche Niederschläge, wie durch die Kieselfeuchtigkeit. Desshalb wendet man eine verdünnte Auflösung von Wasserglas zur Fixirung der auf Kalkgrund hergestellten Wandgemälde (Fresco-malereien) an. — 1 Theil kohlen-saures Kali mit 2 Kieselsäure zusammen-geschmolzen, liefert ein farbloses, nur theilweise in Wasser lösliches Glas ( $KSi^3$ ). 1 Theil kohlen-saures Kali mit 3 Kieselsäure giebt aber ein farb-loses, in Wasser ganz unlösliches und sehr strengflüssiges Glas ( $K^2Si^9$ ).

Durch Verbindung mit unlöslichen kiesel-sauren Salzen wird auch ein lös-liches kiesel-saures Kali nicht nur in Wasser unlöslich, sondern selbst durch Säuren unzersetzbar. In vielen Mineralien, in der Porzellanmasse und im Glase (Smalte) sind solche Verbindungen der Kieselsäure mit dem Kali ent-halten (s. Glas bei Natron).

Chlorkalium,  $KCl$ , krystallisirt in farblosen luftbeständigen, neutral reagirenden Würfeln von salzigem Geschmack, schmilzt in dunkler Glühhitze und ist in sehr hoher Temperatur flüchtig. Es löst sich in 3 Theilen luft-warmen und in weniger als 2 Theilen siedenden Wassers; mit Eis oder Schnee gemengt, schmilzt es unter einer sechs Mal stärkeren Temperaturerniedrigung als Kochsalz (weil dieses Wasser bindet) und wird daher vortheilhaft zu Frost-mischungen angewandt. Es ist in Weingeist schwer löslich. — Es kommt in salzigem Wasser vor, ist daher ein Bestandtheil der Seetangaschen (Kelp, Varec) und wird aus diesen dargestellt (s. Jod); ausserdem erhält man es als Nebenproduct, z. B. bei der Bereitung der Weinsäure, aus der Unterlauge aus-gesalzener Kaliseife. Man benutzt es zur Darstellung des chloresauren Kalis, des Kalialauns.

Bromkalium,  $KBr$ , ist dem Chlorkalium völlig ähnlich, wird durch Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, nicht zersetzt und dargestellt entweder indem man aus Eisenfeilspänen, Brom und Wasser Eisenbromür er-zeugt, das durch kohlen-saures Kali zersetzt wird; oder indem man Aetzlauge mit Brom sättigt, eindampft und dann erhitzt, um das entstandene bromsaure Kali zu zersetzen. — Es wird bisweilen als Medicament, dann aber auch in der Photographie benutzt.

Jodkalium,  $KJ$ , krystallisirt ebenso wie Chlor- und Bromkalium, und

wird nur in sehr feuchter Luft nass, löst sich in  $\frac{3}{4}$  Theile luftwarmen und  $\frac{1}{2}$  Theil siedenden Wassers und ist auch in beträchtlicher Menge in Weingeist löslich. Giebt mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure freies Jod. Die wässerige Lösung löst eine bedeutende Menge Jod mit dunkelrother Farbe auf. Wird auf ähnliche Weise bereitet, wie Bromkalium; die Lösung des Jods in Kalilauge dampft man mit feinem Kohlenpulver trocken und erhitzt dann zur Zerstörung des jodsäuren Kalis mässig, löst auf, neutralisirt mit Jodwasserstoff, wenn alkalische Reaction vorhanden, und bringt die Lösung zum Krystallisiren. — Es ist ein wichtiges Arzneimittel und findet in der Photographie Anwendung.

Fluorkalium,  $\text{KF}$ , bildet farblose Würfelkrystalle, die scharf salzig schmecken, an der Luft schnell zerfliessen und alkalisch reagiren. Entsteht durch Sättigung von Kalilauge mit Flusssäure und Abdampfen in Platin (Glas wird davon angegriffen).

Fluorkieselkalium,  $3 \text{KF} + 2 \text{SiF}_3$ , ist ein feines, weisses, sehr schwer lösliches Pulver, das in nassem Zustande einen stark durchscheinenden, flockigen und farbenspielenden Niederschlag darstellt, wenn man auflöbliche Kalisalze durch Kieselflusssäure fällt. Dient zur Darstellung des Kiesels.

Cyankalium,  $\text{K}_2\text{C}_2$ , krystallisirt in farblosen Würfeln, die nach Blausäure riechen und schmecken, sehr giftig sind und alkalisch reagiren, es ist leicht schmelzbar, oxydirt sich beim Schmelzen an der Luft zu cyansaurem Kali und ist daher ein kräftiges Reductionsmittel für Metalloxyde. An der Luft verändert es sich allmählig unter Zutritt des Wassers und der Kohlensäure; es erzeugt sich kohlen-saures Kali und Cyanwasserstoff wird entwickelt. Es löst sich sehr leicht in Wasser; die Lösung erleidet allmählig dieselbe Veränderung; beim Erhitzen giebt sie unter Wasserzersetzung Ammoniak und hinterlässt ameisensaures Kali. Die Cyankaliumlösung löst manche Metalle auf; Eisen, Nickel, Zink und Kupfer werden bei Berührung der Luft und bei Abschluss derselben aufgelöst; im ersten Falle erzeugt sich Kali auf Kosten der Luft, im zweiten Falle erzeugt sich Kali auf Kosten des Wassers, wesshalb Wasserstoffgas entwickelt wird; Gold und Silber lösen sich nur bei Luftberührung, Platin, Quecksilber und Zinn aber gar nicht. — Reines Cyankalium erhält man durch Sättigen einer concentrirten alkoholischen Kalilösung mit Cyanwasserstoff; oder durch Schmelzen von 8 Theilen entwässerten Blutlaugensalzes mit 3 kohlen-sauren Kalis und 1 Kohle und Abgiessen vom reducirten Eisen (ist grau von Kohle). 8 Theile wasserfreies Blutlaugensalz und 3 kohlen-saures Kali giebt beim Schmelzen ein Cyankalium, das cyansaures Kali enthält, aber für technische Zwecke völlig brauchbar ist. Auch erzeugt sich Cyankalium, wenn man Holzkohle, die mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali getränkt worden, in einem Strome von Stickstoffgas weissglüht. Auf ähnliche Weise scheint das Cyankalium zu entstehen, das man in Eisenhohenöfen bisweilen findet. Es wird bisweilen in der analytischen Chemie, auch als Reductionsmittel, zur Darstellung des Cyanwasserstoffs, vorzüglich aber zur Bereitung von Metallauflösungen für die Galvanostegie benutzt.

Rhodankalium,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{S}_2$ , krystallisirt in farblosen Säulen oder nadel-förmigen Krystallen, die zerfliesslich und leicht schmelzbar sind, sich in Wasser leicht auflösen und aus heissem Alkohol anschliessen. Lösliche Eisenoxydsalze

werden dadurch tief blutroth gefärbt, ist daher Reagens auf Eisenoxyd. Seine Bereitung ist S. 145 angegeben.

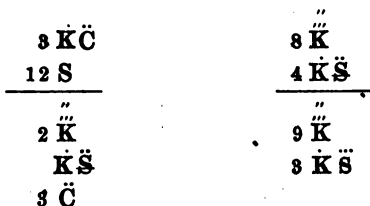
Mellankalium,  $\text{KN}^{\circ}\text{C}^6$ , dessen Eigenschaften und Bereitung S. 146 aufgeführt, entsteht, wenn man das Gemenge, aus dem sich Rhodankalium bildet, zu stark erhitzt.

Verbindungen des Kaliums mit dem Schwefel. Man kennt 7 verschiedene Verhältnisse, in denen sich beide Grundstoffe mit einander verbinden. Die wichtigsten davon sind folgende.

1. Einfach-Schwefelkalium,  $\text{K}$ , ist eine rothe faserige, noch unter der Glühhitze schmelzbare Masse, die bei Glühen an der Luft zu schwefelsaurem Kali verbrennt. Zerfliesst an der Luft und riecht nach Schwefelwasserstoff, indem etwas kohlenensaures Kali entsteht, schmeckt laugenartig ätzend und bitter, löst sich ohne Farbe im Wasser auf; die Auflösung reagirt alkalisch, zersetzt sich durch Säuren in Kalisalz und Schwefelwasserstoffgas, verwandelt sich durch Luftberührung zuerst in unterschwefligsaures und endlich in schwefelsaures Kali, löst Schwefel auf, indem sie sich dadurch gelb färbt (durch eine höhere Schwefelungsstufe des Kaliums). Es ist das elektropositivste Schwefelmetall (Sulfuret) und unter den Schwefelungsstufen des Kaliums die einzige, die sich mit Sulfiden vereinigt. — Entsteht, wenn man über glühendes schwefelsaures Kali Wasserstoffgas leitet oder schwefelsaures Kali innig gemengt mit 30 pct. Kohle schmilzt; in Auflösung erhält man es, wenn man zwei gleiche Portionen Kalilauge mischt, von denen man die eine mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt hatte. Durch Kochen von Aetzlauge mit Schwefel bildet sich, je nach der Menge des Schwefels Einfach- oder ein höheres Schwefelkalium, gemengt mit unterschwefligsaurem Kali. Schwefelsaures Kali mit der Hälfte seines Gewichts Kienruss innig gemengt und geglüht, liefert ein fein zertheiltes, mit Kohle gemengtes Schwefelkalium, das sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption von selbst entzündet (Pyrophor).

Wasserstoffschwefliges Schwefelkalium,  $\text{KH}$ , bildet farblose, zerfliessliche Krystalle, im geschmolzenen Zustande eine weisse Masse von alkalischer Reaction und ätzend laugenartig-bitterem Geschmacke; die farblose wässerige Lösung löst Schwefel mit gelber Farbe auf, indem ein höheres Schwefelkalium entsteht und Schwefelwasserstoff entweicht. Entsteht, wenn Schwefelkalium oder kohlenensaures Kali in einem Strome von Schwefelwasserstoff geglüht, oder Kalilösung unter Luftabschluss mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und in einem Strome von Wasserstoffgas abgedampft wird.

2. Fünffach-Schwefelkalium (Schwefelleber),  $\overset{..}{\text{K}}$ , ist eine amorphe, leberbraune, schmelzbare Masse, die dem Einfach-Schwefelkalium ähnlich riecht und schmeckt, alkalisch reagirt, auch an der Luft zerfliesst, sich aber mit gelber Farbe im Wasser löst, an der Luft unter Schwefelabsatz zuerst unterschwefligsaures, dann schwefelsaures Kali wird und mit Säuren Schwefelmilch und Kalisalz unter Schwefelwasserstoffentwicklung giebt. Wird mit unterschwefligsaurem oder schwefelsaurem Kali gemengt erhalten, wenn man gleiche Gewichtsmengen kohlen-sauren Kalis und Schwefel entweder zwischen  $+ 180^{\circ}\text{C}$ . und  $+ 250^{\circ}\text{C}$ . erhitzt oder glüht.



Ist pharmaceutisches Präparat.

Verbindungen des Kaliums mit dem Selen.

Selenkalium erhält man, wenn Selenblei mit kohlen-saurem Kali und Kohle geschmolzen, die Masse unter Luftabschluss mit kochendem Wasser aus-gelaut und filtrirt wird. Bildet eine dunkelrothe Auflösung, welche an der Luft das Selen krystallinisch absetzt und Kali oder kohlen-saures Kali hinter-lässt.

### Das Natrium. Na. 289,73.

Vorkommen. Das Natrium findet sich wie das Kalium in der Natur nur in Salzen, unter denen das Chlornatrium (Steinsalz, Seesalz, Kochsalz) das häufigste und verbreitetste ist; ausserdem als Oxyd in Verbindung mit Salpeter-säure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Borsäure theils als festes Mineral, theils in mineralischem Wasser aufgelöst. Auch an Kieselsäure gebunden kommt das Oxyd des Natriums in vielen Steinarten vor, durch deren Verwitterung dasselbe zunächst in die Ackererde und zugleich mit Natriumsalzen des Was-sers in die Pflanzen und dann auch in den Thierkörper gelangt, dem eine ge-wisse Menge Chlornatrium zur Erzeugung mancher seiner Bestandtheile Be-dürfniss ist. Die meisten Natriumverbindungen werden auch aus letzterem Salze dargestellt.

Eigenschaften. Das Natrium ist zinnweiss, weich, knetbar und geschmeidig, erst in starker Kälte hart und spröde, vom specifischen Gewichte = 0,97, schmelzbar bei + 90° C., flüchtig in der Rothglühhitze, indem es farblose Dämpfe giebt. Es läuft an der Luft schnell, doch nicht so schnell wie Kalium, an, oxydirt sich auf kaltem Wasser unter Wasserstoffentwicklung zu Natron, auf heissem zugleich mit Entzündung des Wasserstoffs, dessen Flamme durch die Natrondämpfe gelb gefärbt wird. Es wird ebenfalls unter Steinöl aufbewahrt und aus einem innigen Gemenge von kohlen-saurem Natron und Kohle ebenso dargestellt, wie das Kalium, was leichter gelingt, weil das Natrium kein Kohlen-oxydgas absorhirt; das Natrium kann auch zur Reduction schwer reducirbarer Körper benutzt werden.

Verbindungen des Natriums mit dem Sauerstoffe. Es giebt deren zwei.

1. Das Natron, Na, ist in seinen Eigenschaften und seiner Darstel-lung dem Kali völlig ähnlich. Es ist nächst dem Kali die stärkste Basis.

Das Natronhydrat, NaH (mit 22 pct. Wasser), hat ebenfalls voll-kommene Aehnlichkeit mit Kalihydrat, auch wird es wie dieses anfänglich an der Luft feucht, durch Kohlensäureaufnahme aber allmählig wieder trocken. Es ist etwas feuerbeständiger als Kalihydrat. Seine Anflösung (Aetznatronlauge)

bereitet man, wie Kalilauge nur aus kohlenurem Natron. Sie findet in der Seifensiederei und Bleicherei, als Fällungs- und Auflösungsmittel häufige Anwendung.

2. Das Natriumsuperoxyd ist unrein grünlich gelb; wie Kaliumsuperoxyd entstehend und sich ebenso verhaltend.

Die Sauerstoff- und Haloïdsalze des Natriums sind in Wasser löslich, enthalten häufig viel Krystallwasser und zeigen im Allgemeinen eine grosse Neigung zum Verwittern. Ihre Auflösungen werden weder von Platinchlorid, noch von Weinsäure (wenn sie nicht zu concentrirt waren) gefällt, geben aber, wenn sie keine freie Säure enthalten, mit antimonsaurem Kali einen weissen krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron. Die Löhrohrflamme färben Natriumsalze gelb, auch wenn sie mit einer grossen Menge Kaliumsalz vermenget sind.

Chlornatrium,  $\text{NaCl}$ , bildet würflige, oft treppenartig vertiefte, farblose Krystalle von rein salzigem Geschmacke, decrepitirt beim Erwärmen, schmilzt beim Glühen und verdampft in der Weissglühhitze. Es ist luftbeständig, löst sich in  $2\frac{3}{4}$  Theile kalten und in  $2\frac{1}{2}$  siedenden Wassers; die gesättigte Auflösung enthält 27 pct. Salz (ist 27löthig). Krystallisirt aus der Auflösung unter  $-10^{\circ}\text{C}$ . mit 4 H in zwei- und eingliedrigen, tafelförmigen Krystallen, die über jener Temperatur unter Wasserverlust zu einem Haufwerk würfliger Krystalle zerfallen. Wegen dieser Wasserbindung in niedriger Temperatur giebt Chlornatrium mit Schnee eine weit unbedeutendere Abkühlung als Chlorkalium.

Man gewinnt das Chlornatrium bergmännisch aus zum Theil sehr mächtigen Lagern (Steinsalz). Gewöhnlich ist es mit Chlormagnesium verunreinigt, wodurch es an der Luft feucht wird. Mit Steinsalz gemengter Thon (Salzthon) wird im Berge ausgelaugt und dann wie Kochsalz versotten. — Das Chlornatrium des Meerwassers (Seesalz) gewinnt man in sogenannten Salzplantagen und zwar in wärmeren Gegenden durch freiwilliges Verdunsten, wobei eine Mutterlauge übrig bleibt, die alle zerfliesslichen Salze (Chlormagnesium, Brommagnesium) enthält, oder in kalten Klimaten durch Gefrieren, wodurch alle Salze abgeschieden werden. Das in den Soolen vorkommende Chlornatrium (Kochsalz) wird je nach dem verschiedenen Gehalte derselben entweder unmittelbar ausgesotten oder erst nachdem eine Concentrationsarbeit, das Gradiren, damit vorgenommen worden. Die gewöhnlichste Art der Gradirung ist die Dorngradirung, bei der die Soole von hohen Balkengerüsten (Gradirwerken), deren Wände aus Schwarzdorn bestehen, herabtröpfelt und durch Verdunstung Wasser verliert. Daher setzen sich die schwerlöslichsten Salze der Soole in einem gewissen Stadium auf den Dornen ab (Dornstein, aus kohlenurem und schwefelsaurem Kalkerde bestehend). Keine Soole wird stärker, als bis zur 22löthigkeit gradirt, dann kommt sie in die Siedehäuser (Salzkothe) zum Versieden. Es geschieht dies in grossen flachen, schmiedeeisernen Pfannen bei schwachem oder starkem Feuer (grob- oder feinkörniges Salz). Anfänglich sondert sich meistentheils Schlotter (Schlamm), ein Doppelsalz von wasserfreier schwefelsaurem Kalkerde mit schwefelsaurem Natron, aus, das mit Krücken herausgezogen wird, theilweise aber auch mit Kochsalz gemengt sich an die Pfanne fest anhängt (Pfannenstein). Dann erfolgt das AuskrySTALLISIREN des Kochsalzes an der Oberfläche, das man durch fleissiges Umrühren unterbricht, die niederfallenden SalzkrySTALLCHEN herauszieht,

in Körben abtropfen lässt und in die Trockenstuben befördert. Das Ankrystallisiren (Soggen) wird so lange fortgesetzt, bis das Salz sich durch Mutterlauge gelblich färbt (Vihsalz). Zuletzt bleibt die Lösung der zerfliesslichen Salze, die gelb gefärbte Mutterlauge übrig, die vorzüglich Chlormagnesium enthält und daher zur Bittersalzbereitung, und, wenn sie auch Brommagnesium enthält, zur Bromdarstellung verwendet wird.

Ausser der Anwendung des Kochsalzes zur Würze der Speisen und des Viehfutters, zum Einsalzen der Fische, Pökeln des Fleisches, überhaupt zum Conserviren organischer Körper, dient es zur Glaubersalzdarstellung, Salzsäure- und Chlorbereitung, zum Aussalzen der Seife, zur Salzglasur in der Steinzeugfabrikation und zu vielen andern Zwecken.

Brom- und Jodnatrium,  $\text{NaBr}$  und  $\text{NaJ}$ , sind dem Chlornatriumsalz sehr ähnlich, werden, wie die analogen Kaliumverbindungen, dargestellt, krystallisiren bei der Luftwärme mit  $4\text{H}$  in zwei- und eingliedigen Krystallen, welche denen des Chlornatriums, die aber erst unter  $-10^{\circ}\text{C}$ . entstehen, isomorph sind, geben aber über  $+30$  bis  $40^{\circ}\text{C}$ . Würfelkrystalle, und sind beide leicht auflöslich.

Fluornatrium,  $\text{NaF}$ , ist ziemlich schwer auflöslich und nur in Würfeln bekamnt.

Schwefelsaures Natron (Glaubersalz),  $\text{Na}_2\text{S} + 10\text{H}$ , krystallisirt in farblosen zwei- und eingliedigen Krystallen (mit 56 pct. Wasser) von kühlend-salzig-bitterlichem Geschmacke, in 8 Theilen eiskalten,  $\frac{1}{2}$  Theil Wasser von  $+33^{\circ}\text{C}$ ., aber in einer grössern Menge heissern Wassers auflöslich. Verwittert an der Luft unter Verlust des Krystallwassers. Schmilzt bei  $+33^{\circ}\text{C}$ . und krystallisirt dann beim Abkühlen in zweigliedigen wasserfreien Krystallen; dasselbe Salz lässt eine bei  $+33^{\circ}\text{C}$ . gesättigte Auflösung beim Erwärmen fallen; aus einer warm gesättigten Auflösung krystallisirt es bei völliger Ruhe bis  $+12^{\circ}\text{C}$ . mit  $7\text{H}$ , welche Krystalle durch gelinde Erwärmung oder Berührung unter Wärmeentwicklung milchweiss werden, indem sie sich in ein Gemenge von Glaubersalz und wasserfreiem schwefelsauren Natron verwandeln. Das wasserfreie Salz schmilzt erst bei starker Rothglühhitze.

Es findet sich als Efflorescenz, selten als wasserfreies Salz (Thenardit), bisweilen als wasserfreies Doppelsalz mit Kalkerde (Glauberit), häufig als Bestandtheil von Mineralwassern und Soolen. Schlotter und Pfannenstein werden in der Weise auf Glaubersalz verarbeitet, dass man sie im Sommer in Wasser wirft, wodurch Gyps abgesetzt und Glaubersalz gelöst wird, das dann in der Winterkälte anschieast. Aus Bittersalz enthaltenden Mutterlaugen der Salinen entsteht ebenfalls in der Winterkälte Kochsalz und herauskrystallisirendes Glaubersalz. Als Nebenproduct gewinnt man Glaubersalz bei den Darstellungen der Salzsäure aus Kochsalz, der Salpetersäure aus Natronsalpeter, des Salmiaks aus schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz, der kohlen-sauren Bittererde aus Bittersalz und kohlen-saurem Natron. — Die grösste Menge schwefelsauren Natrons stellt man aber für die Sodafabrikation aus Kochsalz mittelst Schwefelsäure dar, wovon bereits S. 126 die Rede gewesen.

Es wird zur Sodafabrikation, zur Glasbereitung, in der Arzneikunst, mit Salzsäure als Frostmischung angewandt.

Zweifach schwefelsaures Natron,  $\text{Na}_2\text{S}^2$ , ist eine weisse saure Salzmasse, die man erhält, wenn wasserfreies schwefelsaures Natron mit einem

Mischungsgewicht Schwefelsturehydrat abgedampft und in dunkler Glühhitze geschmolzen wird. In stärkerer Hitze giebt das Salz wasserfreie Schwefelsäure. In Wasser löst es sich leicht auf und krystallisirt in der Wärme mit  $3\text{H}$  in zwei- und eingliedigen sauren Krystallen, in der Kälte aber als neutrales Salz. — Ist der Rückstand der Salzsäuredestillation aus Glasgefässen.

Schwefligsaures Natron,  $\text{Na}\ddot{\text{S}} + 7\text{H}$ , bildet farblose Krystalle, die beim Erhitzen weiss werden unter Wasserverlust, in höherer Temperatur zu einem Gemenge von schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium schmelzen. Zerfällt allmählig an der Luft und wird dabei schwefelsaures Salz. Löst sich leicht in Wasser, beim Erwärmen scheidet sich ein Theil des Salzes aus. Die Lösung reagirt alkalisch. Wird dargestellt durch Einleiten von schwefliger Säure in kohlenensaures Natron, Versetzen mit etwas kohlensaurem Natron, Abdampfen und Krystallisiren. Mit Chlor zusammengebracht entsteht Chlornatrium und schwefelsaures Natron, daher bedient man sich dieses Salzes als sogenannten Antichlors zur völligen Entchlorung gebleichter Zeuge.

Unterschwefligsaures Natron,  $\text{Na}\ddot{\text{S}} + 5\text{H}$ , giebt farblose zweigliedrige Krystalle von kühlend-bitterm Geschmacke, die luftbeständig, leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich sind und neutral reagiren; verwandelt sich an der Luft in der Auflösung unter Schwefelabsatz allmählig in schwefelsaures Salz; schmilzt leicht mit Wasserverlust und zersetzt sich in grösserer Hitze in Schwefel, Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron. Löst Chlor-, Brom- und Jodsilber auf, giebt mit freiem Jod Jodnatrium und tetrathionsaures Natron, mit Chlorgold Chlornatrium, tetrathionsaures Natron und unterschwefligsaures Goldoxydul, und ist desshalb für die Daguerreotypie und Photographie unentbehrlich. Auch kann es zum Antichlor dienen. — Man bereitet es entweder dadurch, dass man eine Auflösung von schwefligsaurem Natron mit Schwefel kocht und dann anschiessen lässt; oder dadurch, dass man Aetznatronlange mit Schwefel sättigt, so lange schwefligsaures Gas einleitet, bis die Auflösung nur noch blassgelb ist, dann stark eindampft, mit Weingeist durchschüttelt und zum Krystallisiren hinstellt. Es bilden sich hierbei zwei Schichten, aus der untern wässerigen krystallisirt das Salz; die obere alkoholische enthält den Ueberschuss des Schwefelnatriums und verhindert dadurch die nachtheilige Luftberührung. Auch kann es dadurch bereitet werden, dass man schwefelsaures Natron mit einem Ueberschuss von Kohle unter der Schmelzhitze reducirt, die gesinterte Masse schwach befeuchtet, der Einwirkung von schwefliger Säure aussetzt, dann auslaugt, ein wenig Schwefelnatrium zugeibt und krystallisirt. — Der zur trocknen Reinigung des Leuchtgases verwendete Kalk verwandelt sich an der Luft sehr schnell in unterschwefligsaure Kalkerde. Zieht man daher diese mit Wasser aus, fällt die Kalkerde mit kohlensaurem Natron und dampft ab: so erhält man ebenfalls Krystalle von unterschwefligsaurem Natron.

Kohlenensaures Natron,  $\text{Na}\ddot{\text{C}}$ , bildet bei der Luftwärme mit  $10\text{H}$  farblose zwei- und eingliedrige, verwitternde Krystalle; bei  $-20^{\circ}\text{C}$ . mit  $15\text{H}$  farblose Krystalle, die über dieser Temperatur zuerst  $\frac{1}{3}$  ihres Wassergehalts einbüssen, dann ganz verwittern; aus einer Aetznatron enthaltenden Lösung schießt es in Krystallen an, welche  $7\text{H}$  enthalten und luftbeständig sind; beim Eindampfen einer concentrirten Lösung sondert sich krystallinisches Salz mit

**H** aus. Das gewöhnliche Salz schmilzt leicht in seinem Krystallwasser (63 pct.) und verliert dasselbe bei weiterm Erhitzen gänzlich; das wasserfreie Salz schmilzt in dunkler Rothglühhitze, also leichter als kohlen-saures Kali, und noch leichter, wenn gleiche Mischungsgewichte beider Salze gemengt werden.

Das gewöhnliche Salz bedarf 5 Theile eiskalten und  $\frac{1}{4}$  siedenden Wassers zu seiner Auflösung, es reagirt alkalisch und schmeckt laugenartig, aber milder als kohlen-saures Kali.

Wasserhaltiges kohlen-saures Natron wittert häufig aus Mauern aus (Mauerfrass), in manchen Gegenden auch aus dem Boden (Debreczin); wasserfreies macht einen Bestandtheil der Aschen mancher Strandgewächse (Barille, alicantische Soda aus Salsola- und Salicornia-Arten) und Seetangarten (Kelp und Varec) aus. Das meiste kohlen-saure Natron wird aber als sogenannte Sodaasche nach dem LEBLANC'schen Verfahren aus dem durch Zersetzung des Kochsalzes oder auf irgend eine andere Weise gewonnenen wasserfreien schwefel-sauren Natron dargestellt. 20 Gewichtstheile schwefel-saures Natron, 20 kohlen-saure Kalkerde (am besten Kalktuff) und 11 Kohle (Holzkohलगestübbe, Steinkohlen- oder Braunkohlenklein) werden innig gemengt auf der vertieften Heerd-sole eines Flammofens bei starker Hitze zum breiartigen Flusse gebracht, wobei entweichendes Kohlenoxyd-gas sich durch blaue Flämmchen ankündigt, dann in gelinderer Hitze behandelt bis die Masse sich mehr und mehr verdickt und endlich in Blechkästen ausgeschöpft, in denen sie allmählig erstarrt.

Bei diesem Vorgange zersetzt sich nur eine geringe Menge schwefel-saures Natron mit kohlen-saurer Kalkerde zu kohlen-saurem Natron und schwefel-saurer Kalkerde, das meiste schwefel-saure Natron, und die schwefel-saure Kalkerde werden bei steigender Hitze zu Schwefelnatrium und Schwefelcalcium reducirt, die kohlen-saure Kalkerde in Kalkerde verwandelt; daher enthält die flüssige Schmelze in der grössten Hitze viel Schwefelnatrium und wenig Schwefelcalcium, wenig kohlen-saures Natron und viel Kalk. Durch Berührung mit den Wasserdämpfen und der Kohlensäure des Brennmaterials wird sie in dieser Temperatur nicht geändert. Sinkt aber die Hitze bis unter die Schmelz-hitze des Silbers herab, dann beginnt die Wirkung des Wasserdampfs und der Kohlensäure auf die Schmelze sich darin zu zeigen, dass der Kalk und die Kohlensäure das Schwefelnatrium zersetzen und in kohlen-saures Natron und Schwefelcalcium verwandeln, das Schwefelcalcium aber durch die Wasserdämpfe in

basisches Schwefelcalcium,  $3Ca + Ca$ , unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas übergeführt wird. Die fertige Schmelze (rohe Soda) enthält also als wesentliche Bestandtheile kohlen-saures Natron und basisches Schwefelcalcium, als zufällige Natronhydrat, Schwefelnatrium und Chlornatrium. Die rohe Soda wird nun zerkleinert, durch Einhängen in Eisenblechkörben in höchstens  $+50^{\circ}C$ . warmes Wasser (heisseres zersetzt das basische Schwefelcalcium) ausgelangt, die concentrirte Lauge eingedampft, das sich niederschlagende wasserarme kohlen-saure Natron herausgezogen, nach dem Abtropfen in einem Flammofen völlig entwässert, endlich die zusammengebackenen Stücke unter laufenden Mahlblöcken zerdrückt (Sodaasche, calcinirte Soda); die Aetznatron enthaltende Mutterlauge dampft man mit Sägespänen ein und calcinirt die trockne Masse, wodurch man eine schlechtere Sorte erhält.



Will man krystallisirte Soda (Sodasalz) bereiten, so löst man das abgetropfte wasserarme Salz in heissem Wasser und lässt es durch Abkühlen auskrystallisiren.

Die Soda enthält ausser dem kohlen sauren Natron hauptsächlich Chlor natrium (wenn zu wenig Schwefelsäure zur Zersetzung des Kochsalzes genommen war), unterschwefligsaures und schwefelsaures Natron (aus dem Schwefel natrium in der Auflösung durch Luftberührung und Trocknen entstanden), Natronhydrat, auch noch unzersetztes Schwefelnatrium. Bei der, wie beim kohlen sauren Kali angegeben (S. 160), vorzunehmenden Sodaprüfung setzt man desshalb etwas Auflösung von chromsaurem Kali zu, um dadurch alles unterschwefligsaure Natron und Schwefelnatrium, wodurch ein grösserer Säureverbrauch oder ein grösserer Gewichtsverlust herbeigeführt werden könnte, zu zerstören. Einen Gehalt an kaustischem Natron findet man wie beim kohlen sauren Kali.

Die Soda erleidet eine sehr ausgedehnte ökonomische und technische Verwendung; hauptsächlich benutzt man sie zur Laugenbereitung, zur Seifen- und Glasfabrikation.

Reines kohlen saures Natron bereitet man am einfachsten durch Erhitzung des doppelt-kohlen sauren Natron im wasserfreien und Umkrystallisiren des Sodasalzes im wasserhaltigen Zustande. Man bedient sich seiner sehr häufig als Aufschliessungs- und Fällungsmittels, auch zur Darstellung chemisch reiner Natronsalze, in der Chemie.

Anderthalb-kohlen saures Natron,  $\text{Na}^2 \text{C}^3 + 4\text{H}$ , bildet kleine, farblose, luftbeständige zwei- und eingliedrige Krystalle, die sich in 4 Theilen kalten und 2 kochenden Wassers lösen, Lackmuspapier bläuen, schwach alkalisch schmecken, durch Erhitzen oder anhaltendes Kochen der Auflösung aber neutrales Salz werden. Entsteht beim Kochen der Auflösung des zweifach-kohlen sauren Natrons und setzt sich in krystallinischen Krusten aus dem Wasser mancher Landseen, sogenannter Natronseen, ab, in Aegypten und Fezzan (Trona), in Columbien (Urao). Gebraucht wie Soda.

Zweifach-kohlen saures Natron,  $\text{Na} \text{C}^2 + \text{H}$ , kommt in sehr kleinen Krystallen vor, die schwach alkalisch schmecken und reagiren, in trockner Luft sich nicht verändern, in feuchter aber allmählig das vorige Salz werden, sich in 10 Theilen luftwarmen und 6 Theilen Wasser von  $+ 70^\circ \text{C}$ . lösen; heisseres Wasser treibt Kohlensäure aus; durch Kochen wird die Auflösung zuerst anderthalb-, dann einfach-kohlen saures Natron. Reines doppelt-kohlen saures Natron giebt bei Luftwärme in einer Quecksilberchloridlösung keinen Niederschlag oder nur eine weissliche Trübung und erst nach einiger Zeit einen rothen Niederschlag; ist aber einfach-kohlen saures Salz eingemengt, so entsteht sogleich eine rothbraune Fällung. — Man stellt dieses Salz im Kleinen dadurch dar, dass man verwitterte und wasserhaltige Soda fein gepulvert unter einander gemengt (3 zu 1) der Einwirkung von kohlen saurem Gase aussetzt, wobei Erwärmung stattfindet. Im Grossen bringt man krystallisirte Soda auf Horden ausgebreitet in Kammern, in denen man die durch Gährung entwickelte, aus der Erde dringende oder mit Mineralwassern emporsteigende Kohlensäure aufammelt. Indem das doppelt-kohlen saure Salz krystallisirt, giebt die zerfliessende Soda eine abtröpfelnde Mutterlauge, die die fremden Salze aufgelöst hat, so dass man das auf den Horden bleibende Salz nur mit

etwas kaltem Wasser abzuspülen braucht, um ein ganz reines Präparat zu erhalten. Zuletzt trocknet man es in einem Strome von höchstens  $+40^{\circ}\text{C}$ . warmer Kohlensäure. — Ist ein Bestandtheil der alkalischen Sauerlinge und wird zur Darstellung moussirender Wasser, der Brausepulver und des reinen kohlensauren Natrons gebraucht.

Salpetersaures Natron,  $\text{Na}\ddot{\text{N}}$ , krystallisirt in Halbzweimalsechsfächern, die sich ungefähr in gleich viel kalten Wassers lösen, schon an der Luft feucht werden, in der Hitze schmelzen und sich wie salpetersaures Kali zersetzen, mit brennbaren Körpern aber langsamer abbrennen, als das Kalisalz. Findet sich lagerartig, mit etwas Chlornatrium gemengt, im Thon im Districte Atacama an der Grenze von Peru und Chile, von woher es nach Europa gebracht wird, um zur Darstellung des Salpeters und der Salpetersäure zu dienen; zum Schiesspulver kann es wegen der Neigung, Feuchtigkeit aufzusaugen, nicht benutzt werden.

Phosphorsaures Natron existirt in 3 verschiedenen Sättigungsverhältnissen mit 2, 3 und 1 Mischungsgewicht Natron oder sogenanntes neutrales, basisches und saures phosphorsaures Natron.

Neutrales phosphorsaures Natron,  $\ddot{\text{H}}\text{Na}^2\ddot{\text{P}} + 24\ddot{\text{H}}$ , bildet farblose zwei- und eingliedrige, leicht verwitternde Krystalle von kühlend salzigem Geschmacke, löslich in 4 Theilen kalten und 2 heissen Wassers, alkalisch reagirend, fällt salpetersaures Silberoxyd gelb als  $\text{Ag}^3\ddot{\text{P}}$ , schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, verliert dasselbe bei fortgesetztem Erwärmen, das basische Wasser aber erst bei anfangender Glühhitze und wird dann phosphorsaures Natron. Es wird dadurch dargestellt, dass man Phosphorsäure (auch kalk- und bittererdehaltige) mit kohlensaurem Natron sättigt und krystallisiren lässt. Wird in der Medicin angewandt und ist im Urin enthalten.

Basisches phosphorsaures Natron,  $\text{Na}^3\ddot{\text{P}} + 24\ddot{\text{H}}$ , krystallisirt 2gliedrig, ist von kühlend-alkalischem Geschmacke und alkalischer Reaction, die Auflösung fällt aus salpetersaurem Silberoxyd  $\text{Ag}^3\ddot{\text{P}}$  mit gelber Farbe, zieht aber rasch Kohlensäure an, indem voriges Salz entsteht, verliert durch Erhitzen alles Krystallwasser, und entsteht aus vorigem durch Erwärmen mit 1 Mischungsgewicht Natronhydrat oder durch Schmelzen mit 1 Mischungsgewicht kohlensaurem Natron.

Saures phosphorsaures Natron,  $\ddot{\text{H}}^2\text{Na}\ddot{\text{P}} + 2\ddot{\text{H}}$ , bildet zweigliedrige, leicht auflösliche, saure Krystalle, deren Auflösung aus salpetersaurem Silberoxyd gelbes  $\text{Ag}^3\ddot{\text{P}}$  fällt; unter  $+200^{\circ}\text{C}$ . erhitzt verliert es das Krystallwasser, bei  $+200^{\circ}\text{C}$ . 1 Mischungsgewicht basischen Wassers und wird dann saures phosphorsaures Natron,  $\ddot{\text{H}}\text{Na}\ddot{\text{P}}$ , bei angehendem Glühen aber das letzte Mischungsgewicht basischen Wassers und wird dadurch phosphorsaures Natron,  $\text{Na}\ddot{\text{P}}$ . Es entsteht durch Vermischen des neutralen phosphorsaurer Natrons mit gewöhnlicher Phosphorsäure so lange, bis Chlorbaryum nicht mehr gefällt wird, oder durch Versetzen jenes Salzes mit Salpetersäure und Fällen durch Alkohol.

Phosphorsaures Natron existirt mit 2 und 1 Mischungsgewicht Natron als sogenanntes neutrales und saures Salz.

Neutrales <sup>b</sup>phosphorsaures Natron,  $\text{Na}_2\ddot{\text{P}} + 10\ddot{\text{H}}$ , bildet farblose, luftbeständige zwei- und eingliedrige Krystalle von alkalischer Reaction, die sich weniger in Wasser auflösen, als das neutrale <sup>a</sup>phosphorsaure Salz, salpetersaures Silberoxyd weiss fallen als  $\text{Ag}_2\ddot{\text{P}}$ , durch Erhitzen das Krystallwasser verlieren, durch Kochen der Auflösung mit Säuren aber wieder in neutrales <sup>b</sup>phosphorsaures Salz verwandelt werden. Entsteht durch schwaches Glühen des neutralen <sup>a</sup>phosphorsauren Salzes.

Saures <sup>b</sup>phosphorsaures Natron,  $\ddot{\text{H}}, \text{Na}, \ddot{\text{P}}$ , bildet krystallinische Krusten oder ein krystallinisches Pulver, das sauer reagirt, salpetersaures Silberoxyd weiss fällt als  $\text{Ag}_2\ddot{\text{P}}$ , bei gelindem Glühen Wasser abgiebt und <sup>a</sup>phosphorsaures Natron,  $\text{Na}, \ddot{\text{P}}$ , wird, und entsteht, wenn man entweder das saure <sup>a</sup>phosphorsaure Salz bis gegen  $+ 210^\circ \text{C}$ . erhitzt, oder das neutrale <sup>b</sup>phosphorsaure Salz in Essigsäure löst und mit Alkohol niederschlägt.

<sup>a</sup>Phosphorsaures Natron existirt in einem glasigen, krystallinischen und einem unlöslichen Zustande.

Glasiges <sup>a</sup>phosphorsaures Natron,  $\text{Na}, \ddot{\text{P}}$ , ist ein farbloses, zerfliessliches Glas, das schwach sauer reagirt, sich leicht in Wasser auflöst, in Alkohol unlöslich ist, aus der wässerigen Auflösung bei  $+ 100^\circ \text{C}$ . abgedampft  $\text{Na}, \ddot{\text{P}}$  +  $\ddot{\text{H}}$  hinterlässt, das mit salpetersaurem Silberoxyd voluminöses  $\text{Ag}_2\ddot{\text{P}}$  weiss niederschlägt und bis auf  $+ 150^\circ \text{C}$ . erhitzt saures <sup>b</sup>phosphorsaures Natron,  $\ddot{\text{H}}, \text{Na}, \ddot{\text{P}}$ , giebt. Entsteht entweder beim Rothglühen und raschen Erkalten des sauren <sup>a</sup>phosphorsauren Natron oder des <sup>a</sup>phosphorsauren Natron-Ammoniaks.

Krystallinisches <sup>a</sup>phosphorsaures Natron,  $\text{Na}, \ddot{\text{P}} + 4\ddot{\text{H}}$ , krystallisirt in 2- und 1gliedrigen Krystallen, die kühlend-salzig schmecken und sich in 4 Theilen kalten Wassers lösen, in Weingeist schwer löslich sind und beim Kochen der wässerigen Auflösung saures <sup>b</sup>phosphorsaures Natron,  $\ddot{\text{H}}, \text{Na}, \ddot{\text{P}}$ , werden. Entsteht durch langsames Erkalten einer grössern Menge glasigen Salzes und Abdampfen der wässerigen Lösung in flachen Gefässen bei  $+ 30^\circ \text{C}$ .

Unlösliches <sup>a</sup>phosphorsaures Natron ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Erhitzen von überschüssiger Phosphorsäure mit Chlormetallen, schwefelsauren, salpetersauren und kohlen-sauren Salzen bis über  $+ 300^\circ \text{C}$ . und Behandeln mit Wasser erhalten wird.

Zweifach-borsaures Natron (Borax),  $\text{Na}_2\ddot{\text{B}}^2 + 10\ddot{\text{H}}$ , krystallisirt in farblosen, zwei- und eingliedrigen Krystallen von schwach laugenartigem Geschmacke, die luftbeständig sind, sich in 12 Theilen kalten und 2 kochenden Wassers lösen, schwach alkalisch reagiren, in ihrem Krystallwasser leicht und unter starkem Aufblähen schmelzen (wenn sie eine geringe Menge einer natürlichen seifenartigen Verbindung enthalten; aber decrepitiren, wenn dies nicht der Fall ist), in der Glühhitze aber ein farbloses, zähflüssiges Glas geben. Beim Schmelzen löst der Borax viele Metalloxyde, zum Theil unter Färbung auf, worauf seine Anwendung bei Löthrohrversuchen, zum Löthen und zur Bereitung leicht schmelzbarer Gläser beruht. Aus einer heiss gesätt-

tigten Auflösung krystallisirt zwischen  $+ 80$  und  $50^{\circ}$  C. das Salz mit  $5\bar{H}$  in grossen platten Achteckflächern heraus (oktaëdrischer Borax), die sich beim Erhitzen weniger aufblähen. — Der Borax findet sich im Wasser mehrerer Landseen in Tübet aufgelöst und krystallisirt aus demselben beim Eintrocknen mit einer weissen seifenähnlichen Kruste bedeckt heraus (Tinkal). Man bringt ihn von dort nach Europa und unterwirft ihn einem Reinigungsverfahren, was früher hauptsächlich in Venedig geschah, wesshalb venetianischer Borax gleichbedeutend mit raffinirtem ist. Die Tinkalkrystalle werden zuerst mit Kalkmilch abgespült, um die Seifenhaut unlöslich zu machen, mit etwas Soda versetzt, um die mitgefällte Borsäure auszuziehen, in Wasser heiss aufgelöst, filtrirt, bis auf  $21^{\circ}$  B. abgedampft und in grossen, mit schlechten Wärmeleitern umgebenen Krystallisationsgefässen sehr langsam abkühlen gelassen, um grosse im Handel verlangte Krystalle zu erzeugen. — Aus roher toskanischer Borsäure (s. diese bei Bor) gewinnt man Borax durch Auflösen von Soda in heissem Wasser in einem verschlossenen, mit Ableitungsrohr versehenen Gefässe, allmähliges Eintragen der Borsäure, wobei die entweichende Kohlensäure und Ammoniak (aus dem schwefelsauren Ammoniak der rohen Borsäure stammend) durch verdünnte Schwefelsäure geleitet werden, um letzteres aufzufangen, Abziehen der entstandenen Boraxlösung in flache Gefässe, wodurch Borax in kleinen Krystallen anschießt, und Entfernen der Mutterlauge, wenn die Temperatur bis auf  $+ 33^{\circ}$  C. gesunken, um das darin enthaltene schwefelsaure Natron allein auskrystallisiren zu lassen. Die kleinen Krystalle werden wieder heiss aufgelöst, mit etwas Tinkal versetzt und in geräumigen hölzernen, mit Blei ausgelegten und mit einer starken Umgebung schlechter Wärmeleiter versehenen Krystallisationsgefässen einer sehr langsamen Abkühlung überlassen.

Kieselsaures Natron lässt sich ebenso darstellen, wie kieselsaures Kali. Durch Auflösen fein zertheilter Kieselsäure in Aetznatronlauge erhält man krystallisirbare, wasserhaltige Verbindungen, durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit kohlensaurem Natron Gläser, die noch bei einem hohen Kieselsäuregehalte schmelzbarer sind, als die entsprechenden Kaligläser, aber von Wasser angegriffen werden. Die leichtflüssigsten Gläser sind Gemenge von Kali- und Natrongläsern, daher schmilzt auch Kieselsäure mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron leichter zusammen, als mit jedem der alkalischen Salze allein. Wasserglas, aus 1 Theil Kieselsäure und 2 krystallisirter Soda bereitet, verhält sich dem Kaliwasserglas gleich und ist ihm in seiner Anwendung noch vorzuziehen. Mit kieselsaurer Kalkerde oder kieselsaurem Bleioxydul verbunden liefert das kieselsaure Natron Gläser, die in Wasser unlöslich und leichter schmelzbar, als die entsprechenden Kaligläser sind, und die Mischung der verschiedenen Glassorten häufig ausmachen.

Das Glas ist zu betrachten als ein amorphes Gemenge verschiedener kieselsaurer Doppelsalze von sehr verschiedenen Sättigungsstufen, woher die grosse Verschiedenheit unter den Glassorten. Die vorzüglichsten derselben sind:

- 1) Glas aus 70 bis 75 pct. Kieselsäure, 16 bis 18 Kali oder Natron und 8 bis 12 Kalkerde und dem specifischen Gewichte 2,5, oder Kron-, Hohl-, Tafel- und Spiegelglas.
- 2) Glas aus 60 bis 70 pct. Kieselsäure, 10 bis 16 Kali oder Natron, 12 bis 16 Kalkerde, 3 bis 6 Thonerde, 1 bis 2 Eisenoxyduloxyd und dem specifischen Gewichte 2,7, oder grünes Flaschenglas.

- 3) Glas aus 50 bis 60 pct. Kieselsäure, 9 bis 14 Kali, 30 bis 33 Bleioxydul, oder Krystallglas.
- 4) Glas aus 42 bis 44 pct. Kieselsäure, 12 Kali, 43 Bleioxydul, oder Flintglas.
- 5) Glas aus 38 bis 41 pct. Kieselsäure, 8 Kali, 50 bis 53 Bleioxydul, oder Strass.

Die Gläser 3 bis 5 haben das specifische Gewicht 3 bis 4. Das Glas ist farblos oder durch Metalloxyde gefärbt, durchsichtig oder durchscheinend, im Bruche muschlig, mehr oder minder hart (am härtesten ist Natron-, am weichsten Bleiglas), spröde und, wenn es gleichförmig gemischt und gut geläutert ist, streifen- und blasenfrei, was besonders bei zu optischem Gebrauche dienendem Glase der Fall sein muss. Das Glas wird durch eine Ecke des Diamants geritzt, wesshalb man sich dieses Steins zum Schreiben in Glas bedient, durch eine Kante aber bis auf eine gewisse Tiefe gesprengt (geschnitten), so dass es beim Biegen nach dem Schnitte zerplatzt. Sonst sprengt man das Glas auch durch glühende Eisen (Spreng Eisen) oder glühende Kohle (Sprengkohle), oder durch Zerbrechen, nachdem man es mit einer dreikantigen Feile geritzt hatte. Das Bohren in Glas bewirkt man mit dreikantigen stumpfen Stahlspitzen, die man mit Steinöl oder einer Lösung von Kampher in Terpentinöl befeuchtet. Langsam erkaltetes Glas kann äussere Verletzungen und Temperaturwechsel vertragen ohne zu zerspringen; nicht so schnell abgekühltes (spröde Glas-tropfen, Bologneser Fläschchen). Gutes Glas widersteht den chemischen Einflüssen der Säuren und Alkalien (mit Ausnahme der Flusssäure) in hohem Grade, besonders die äussere Haut, minder wenn dieselbe schon verletzt oder abgerieben ist. Kalkreiches und kieselsäurearmes Glas wird selbst schon durch feuchte und kohlenensäurereiche Luft angegriffen, schält sich in dünne Häute und wird dadurch blind und farbenspielend. In der Glühhitze erweicht das Glas, bleihaltiges am leichtesten, Natronglas schwieriger, am schwierigsten Kali-Kalkglas, ist alsdann vollkommen geschmeidig, dehnbar und zähe, so dass es sich zu feinen Fäden ziehen und dünn ausrecken, walzen oder pressen lässt; in strenger Glühhitze gelangt es nach Maassgabe des frühern oder spätern Erweichens zum Fluss. Durch Verflüchtigung von Alkali wird das bleifreie Glas indess immer strengflüssiger und zuletzt unschmelzbar. Ebenso büst es, besonders das natronhaltige Flaschenglas, durch wiederholtes Aufwärmen Durchsichtigkeit und Schmelzbarkeit ein, wird krystallinisch, sehr hart und unempfindlich gegen Temperaturwechsel, es entglast (RÉAUMUR'sches Porzellan). Bleihaltiges Glas enthält beim Anwärmen oder Schmelzen in zu starker Hitze, besonders in einer reducirenden Atmosphäre, graue Flecke von metallischem Blei, zeigt aber sonst die geringste Neigung zum Entglasen.

Die Materialien zu feinem farblosen Gläsern sind: weisser Quarzsand, Pottasche, Soda, Glaubersalz, gebrannter, an der Luft zerfallener Kalk, Kreide, gebrannter Gyps, Mennige; für grünes, braunes oder schwarzes Flaschenglas: Sand, Holzasche, schwefelsaures Kali, Kelp und Varec, Rückstand von der Bereitung der Aetzlauge (Seifensiederächer), Hüttenschlacken, Basalt, Feldspath. Zur leichtern Zersetzung des schwefelsauren Kalis wird beim Einschmelzen etwas Kohle zugegeben; eine geringe Menge Kohle zersetzt nämlich die Schwefelsäure in schweflige Säure, wodurch die Kieselsäure das Kali leichter aufnehmen kann; eine grössere Menge aber giebt Schwefelkalium, welches unzersetzt mit dem Glase zusammenschmilzt und es gelb oder braun färbt.

Man pflegt daher diese Farben in ordinären Gläsern durch Kohle zu erzeugen. Ein selbst geringer Eisenoxydulgehalt in den Materialien giebt ein grünliches Glas; aber auch eine grössere Menge Eisenoxyd ertheilt keine sichtbare Farbe. Deshalb setzt man weissem Glase beim Einschmelzen ein sauerstoffentwickelndes Material, wie Braunstein oder Salpeter, zu. Ersterer hinterlässt im Glase farbloses kiesel-saures Mangan-oxydul; durch Einwirkung des Sonnenlichts und der Luft verwandelt sich aber dasselbe allmählig in violette kiesel-saure Mangan-oxyduloxyd, wodurch das weisse Glas eine blasse Amethystfarbe erhält.

Die Materialien werden in dem passenden Verhältnisse (Glassatz) abgewogen, unter einander geschaufelt, auf dem Herde des Frittofens einer mässigen Hitze ausgesetzt, um völlig entwässert zu werden, und dann unter Zusatz der entfärbenden oder reducirenden Stoffe (die sich natürlich nicht bei demselben Glassatz zugleich anwenden lassen) schaufelweise heiss in die im Glasofen stehenden glühenden Glashäfen eingetragen, und eine Quantität Bruchglas (Glasbrocken) oder Heerdglas (Glasmasse, die beim Bersten und Ueberlaufen eines Hafens in den Ofen geflossen) zugegeben. Durch die Einwirkung der Kieselsäure auf die Basen wird Kohlensäure und schweflige Säure ausgetrieben, was man abwartet, ehe man eine neue Portion Glassatz aufgiebt, zugleich auch die nicht zersetzten alkalischen Salze, Chlornatrium, Chlorkalium, schwefel-saures Kali und Natron, als Schaum (Glasgalle) auf die Oberfläche geführt. Durch starkes Feuern bringt man das Glas zur Dünnfüssigkeit und Blasenfreiheit (Läuterung), die Galle, sofern sie nur aus flüchtigen Körpern (Chlornatrium und Chlorkalium) besteht, zum Verdampfen, oder schöpft sie, wenn sie hauptsächlich schwefelsaure Salze enthält, ab. Es wird sodann, wenn das Glas gar ist, die Hitze gemässigt (kalt geschürt), damit es die zum Verarbeiten erforderliche Dickfüssigkeit annimmt.

Die Glasöfen sind gewöhnlich kreisförmig, mit halbkugeligem, in der Mitte offenem Gewölbe; die Glashäfen stehen auf der Ofenbank an der Wand rings um das in der Mitte brennende Feuer, das entweder mit braun gebranntem Holze auf flacher Heerdsohle oder mit Steinkohlen auf einem Roste unterhalten wird. Nur Bleigläser und feine Gläser schmilzt man in Glashäfen mit helmartigem Aufsatz, damit weder Asche hineinfallen, noch reducirende Gase auf die Masse wirken können. Jedem Glashafen entspricht eine Arbeitsöffnung in dem Gewölbe des Ofens, durch welches der Glassatz eingetragen und die fertige Masse herausgenommen wird. Gewöhnlich sind an den Glasöfen noch zu andern Zwecken dienende Oefen radial angebaut, nämlich Temperöfen (zum Anwärmen der Glashäfen), Frittöfen, Holzdaröfen, Kühlöfen, welche sämmtlich nach der Glasofenseite offen sind und von dort aus die nöthige Hitze empfangen.

Die Verarbeitung des Glases zu Hohl- und Tafelglas geschieht mittelst eines eisernen Blaserohrs (Pfeife), mit dem man die zähfüssige Glasmasse aus dem Hafen nimmt, aufbläst, durch Schwingen verlängert und ihr entweder aus freier Hand durch Walzen und Bearbeiten mit einigen einfachen eisernen Instrumenten oder durch Ausblasen in hölzernen, gypsenen, eisernen oder bronzenen Formen Gestalt giebt. Mit dem genästen Absprengisen sprengt man nach dem Erstarren den gefertigten Gegenstand von der Pfeife, sowie alle überfüssigen Theile von demselben. Hohlglas wird dann in thönerne Cylinder geschoben oder nur in den Sand des Kühlens gelegt. Glasröhren zieht man aus dickwandig geblasenen Kugeln mittelst einer zweiten angeklebten Pfeife

durch schnelles Aneinandergehen der beiden Arbeiter nach entgegengesetzten Seiten. Tafelglas, das zuerst durch Ausblasen und Absprengen die Gestalt grosser und weiter, an beiden Enden offener und an einer Seite aufgeschlitzter Cylinder erhalten hat, wird in einem besondern Ofen (Streckofen) durch Anwärmen und Ausbreiten geplättet und auch zugleich gekühlt. Spiegel werden entweder in ähnlicher Weise geblasen oder aus Tiegeln auf Bronzeplatten gegossen, indem man die Masse durch eine schwere auf zwei Linealen laufende Walze ausbreitet, worauf die fertigen Platten in vermauerten Kühlöfen sehr langsam gekühlt, dann geschliffen, polirt und belegt werden (s. Quecksilber).

Farbige Gläser werden durch Versetzen der Glassätze mit gewissen Metallpräparaten, von denen später die Rede sein wird, dargestellt; das bleichste farbige Glas ist der auf dieselbe Weise gefärbte Strass, der zur Nachahmung von Edelsteinen dient. Milchweisses Glas (Milch- oder Beinglas) wird durch einen Zusatz von weiss gebranntem und geschlämmtm Knochen erhalten. Noch durchscheinenderes, sogenanntes Alabasterglas verdankt aber sein Ansehen sehr feinen ungeschmolzenen Glaspartikeln, die man dadurch in die Masse bringt, dass man einen Theil des fertig geschmolzenen farblosen Krystallglases ausschöpft, in Wasser giesst, dann von letzterem zugiebt und nun schnell das Glas verarbeitet, ehe der Zusatz sich völlig in dem flüssigen Glase aufgelöst hat.

Glasähnliche Massen sind die Glasuren der Thonwaaren, das Email der Fayence und der Zifferblätter und die Flüsse für Porzellan- und Glasfarben, welche letztere sehr leichtflüssig sein müssen, um die als Farbstoffe benutzten Metallpräparate schon in sehr geringer Glühhitze auf dem Glase durch Schmelzung zu befestigen.

Verbindungen des Natriums mit dem Schwefel. Die bekannteste darunter ist

das Einfach-Schwefelnatrium,  $\text{Na}_2\text{S}$ , das in seinen Eigenschaften, seiner Darstellung und Benutzung sich völlig wie das Einfach-Schwefelkalium verhält.

### Das Lithium. L. 81,66.

Vorkommen. Das Lithium kommt nicht im freien Zustande, sondern nur in Sauerstoff- und Haloidsalzen vor, die immer nur einen untergeordneten Bestandtheil zusammengesetzterer, meist seltener Mineralien ausmachen. Die hauptsächlichsten dieser Mineralien sind: Lithionglimmer (kieselsaure Thonerde, Eisenoxydul und Eisenoxyd, Fluorkalium und Fluorlithium), Spodumen (kieselsaure Thonerde-Lithion), Petalit (dasselbe in anderem Verhältnisse), Amblygonit (phosphorsaure Thonerde mit Fluorlithium und Fluornatrium), Triphyllin (phosphorsaures Eisenoxydul, Manganoxydul und Lithion). Es ist auch in sehr kleiner Menge in manchen Mineralquellen vorhanden.

Das Lithium, das bis jetzt nur durch Elektrolyse aus dem Oxyde desselben, dem Lithion, dargestellt worden, ist dem Natrium ähnlich und zersetzt, wie dieses, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Lithion,  $\text{Li}_2\text{O}$ , ist als Hydrat dem Natronhydrat ähnlich, aber weit schwerer in Wasser löslich. Es greift beim Schmelzen Platin stark an, indem es dasselbe braun färbt.

Die Lithiumsalze färben beim Schmelzen auf Platindraht die Löthrohrflamme karminroth; dieselbe Färbung ertheilen in Alkohol lösliche Lithiumsalze der Weingeistflamme.

Kohlensaures Lithion,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ist ein weisses, in 100 Theilen kalten Wassers auflösliches Pulver, das stark alkalisch reagirt, und beim Schmelzen Platinblech braungelb färbt.

Schwefelsaures Lithion,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , krystallisirt mit  $\text{H}_2\text{O}$  und ist in Wasser leicht auflöslich.

Phosphorsaures Lithion ist sehr schwer auflöslich, aber fast unlöslich, wenn es Natron enthält. Man reagirt daher auf Lithion in löslichen Verbindungen, nachdem man sich zuvor von der Abwesenheit der Bittererde überzeugt hatte, dadurch, dass man sie mit phosphorsaurem Natron zur Trockne abdampft und dann mit Wasser behandelt, wobei das unlösliche Doppelsalz zurückbleibt. Es entsteht auch in löslichen Lithiumsalzen durch Versetzen mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak.

Chlorlithium,  $\text{LiCl}$ , ist zerfliesslich, sehr leicht in Wasser und Alkohol auflöslich, auch in einem Gemisch von Aether und Alkohol, worin sich Chlorkalium und Chlornatrium nicht lösen.

Zur Darstellung der Lithiumverbindungen benutzt man gewöhnlich den Lithionglimmer. Das zerkleinerte Mineral wird mit einem Ueberschusse von gebranntem Kalk heftig geglüht, dann mit Wasser unter Kalkzusatz ausgekocht, die klare Lösung mit Salzsäure neutralisirt, durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, Thonerde und Kalkerde gefällt, dann eingedampft, der Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht und zuletzt mit Aetheralkohol behandelt, wodurch mit Hinterlassung von Chlorkalium und Chlornatrium das Chlorlithium ausgezogen wird, das man nun durch Abdestilliren des Aetheralkohols gewinnen kann. Durch Schwefelsäure stellt man aus ihm schwefelsaures Salz dar; aus diesem erhält man durch essigsäure Baryterde essigsäures, und aus diesem durch Glühen kohlensaures Salz.

Man gebraucht Lithiumsalze bei der Darstellung künstlicher Mineralwässer.

### Das Ammonium. $\text{NH}_4^+ = \text{Am. } 224,98.$

Vorkommen. Das Ammonium ist in einigen Mineralien enthalten, die theils als vulkanische Producte, theils als Erzeugnisse von Stein- oder Braunkohlenbränden vorkommen, theils im Steinsalzgebirge und in der Braunkohle sich finden. Es sind dies Chlorammonium, schwefelsaures Ammoniumoxyd und Ammoniakalaun. Ausserdem findet es sich als Ammoniumoxyd in der atmosphärischen Luft, im Regen- und Flusswasser, im Thon, Eisenrost und dem Humus der Ackererde; als Ammoniumsalz in thierischen Flüssigkeiten (Urin) und Excrementen (Guano), und in vielen Pflanzensäften.

Eigenschaften. Das Ammonium ist ein für sich nicht darstellbarer Körper, giebt aber mit Sauerstoff, Salzbildnern und Schwefel vereinigt Verbindungen, die den analogen der Alkalimetalle sich völlig ähnlich verhalten, woraus man schliessen kann, dass es, obwohl aus Stickstoff und Wasserstoff bestehend, doch der Vertreter eines metallischen Grundstoffes ist und daher neben den Alkalimetallen einen passenden Platz findet. Der metallische Charakter des Ammoniums wird ausserdem noch durch den Umstand bestätigt, dass es mit Queck-

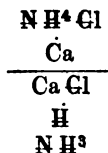


silber ein Amalgam liefert. Man erhält dieses entweder dadurch, dass man einen Tropfen Quecksilber in wässriges Ammoniak legt, in denselben den negativen Pol eines galvanischen Apparats taucht, den positiven Pol aber im Ammoniak dem Quecksilber nähert; oder dadurch, dass man in eine in einem Stück festen Salmiak gemachte kleine Grube einen Quecksilbertropfen und ein Stückchen Kalium legt und dann einen Wassertropfen darauf fallen lässt. Im ersten Falle findet eine Wasserzerersetzung statt, in Folge welcher der Sauerstoff am positiven Pole entweicht, der Wasserstoff aber in der Umgebung des Quecksilbers das Ammoniak in Ammonium verwandelt, das sich dann mit dem Quecksilber amalgamirt; im zweiten Falle bringt der Wassertropfen das Kalium zum partiellen Verbrennen, wodurch das übrige schmilzt, sogleich mit dem Quecksilber sich amalgamirt und vermöge der leitenden Feuchtigkeit eine Zersetzung des Salmiaks einleitet, dessen Chlor sich zum Kalium, dessen Ammonium aber sich zum Quecksilber begiebt. Das mit Ammonium gesättigte Amalgam ist eine eisenschwarze, weiche, auf Wasser schwimmende Masse, die aber sehr bald von selbst unter starkem Zusammenschrumpfen in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoffgas zerfällt.

Das Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , ist ein farbloses, sehr stark riechendes, coërcibles Gas vom specifischen Gewichte = 0,59 (enthält demnach 1 Vol. Stickstoffgas und 3 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Volumen verdichtet); wird bei  $0^\circ \text{C}$ . durch einen Druck von  $4\frac{1}{2}$  Atmosphären flüssig und erstarrt in einem Bade von fester Kohlensäure und Aether zur weissen, krystallinischen, geruchlosen Masse. Es vereinigt sich mit einigen wasserfreien Säuren (Schwefelsäure, schwefliger Säure und Kohlensäure) zu eigenthümlichen salzartigen Verbindungen (Ammonsalzen), die unter Zutritt von Wasser Ammoniumsalze werden; ferner mit Metalloxyden zu zum Theil in Wasser löslichen Verbindungen; dann mit Sauerstoff- und Haloidsalzen, in welchen Verbindungen es die Rolle des Krystallwassers spielt; mit Wasserstoffsäuren zu Haloidsalzen des Ammoniums und endlich mit Säurehydraten zu Sauerstoffsalzen des Ammoniumoxyds. Daher giebt das Ammoniakgas auch mit den Dämpfen der Wasserstoffsäuren oder Säurehydrate zusammengebracht, weisse Nebel von festen Ammoniumsalzen. Durch wiederholt hindurch schlagende elektrische Funken, oder durch Glühhitze zerfällt es in 1 Vol. Stickstoffgas und 3 Vol. Wasserstoffgas, indem es sein Volum verdoppelt. Mit Sauerstoff gemengt verpufft es durch den elektrischen Funken zu Wasser und Stickstoffgas, bei überschüssigem Sauerstoffe erzeugt sich zugleich Salpetersäure; mit Chlor bildet es unter Entzündung Chlorammonium und Stickstoffgas; über glühende Kohlen geleitet entsteht Cyanammonium und Wasserstoffgas; mit salpetersaurer salpetriger Säure zersetzt es sich unter Bildung von Wasser, Stickstoffoxyd und Stickstoffgas; erhitzte Metalloxyde werden entweder dadurch reducirt oder in Stickstoffmetalle verwandelt.

Ammoniak entsteht, wenn Stickstoff im Augenblicke des Freiwerdens mit Wasserstoff zusammenkommt, z. B. wenn ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm geleitet wird; wenn man Eisen, Zink oder Zinn in verdünnter Salpetersäure löst; wenn man Cyanverbindungen, wie cyansaures Kali oder Cyankalium, mit Wasser in Berührung lässt. Die grösste Menge des vorkommenden oder benutzten Ammoniaks liefert die Fäulniss oder die trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer, zumal thierischer, Körper. Werden dieselben mit den Hydraten der Alkalien erhitzt: so wird der ganze Stickstoffgehalt als Ammoniak ausgetrieben.

Man stellt das Ammoniakgas dar durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Salmiak (Chlorammonium) und gebranntem Kalk und Auffangen über Quecksilber. Zum Trocknen des Gases bedient man sich nur des Kalihydrats, weil Chlorcalcium und Schwefelsäure sich damit verbinden.



Das Ammoniakgas wird äusserst begierig von Wasser verschluckt, das bei 0° C. 670 Vol. davon aufnimmt, alsdann 32½ pct. Ammoniak enthält und das specifische Gewicht 0,87 bekommt. Dieses wässerige Ammoniak (Salmiakgeist, Salmiakspiritus) riecht wie das Gas, schmeckt scharf alkalisch, reagirt, wie das Gas in der feuchten Luft, alkalisch, erstarrt bei — 40° C. zur krystallinischen Masse und verliert beim Erhitzen, indem sein Siedepunkt und sein specifisches Gewicht fortwährend steigen, seinen Ammoniakgehalt. Das gewöhnlich gebrauchte wässerige Ammoniak pflegt man vom specifischen Gewichte 0,96 zu bereiten, wobei es einen Ammoniakgehalt von 10 pct. hat. Man erhält es, wenn man einen Gewichtstheil Salmiak mit etwas mehr als einem Gewichtstheil gebrannten und dann gelöschten Kalks und so viel Wasser mengt, dass das Gemenge einen Brei giebt und diesen in einem eisernen Gefässe ganz allmählig und zuletzt stark erhitzt. Das Gas wird durch etwas Wasser zum Waschen und dann in 2½ Gewichtstheile destillirten Wassers geleitet. Das flüssige Ammoniak wird in der Chemie als Reagens, Auflösungs-, Neutralisations- und Fällungsmittel häufig benutzt; es dient ausserdem zur Darstellung von Ammoniaksalzen, als Riech- und Fleckvertilgungsmittel und wird beim Waschen, in der Färberei und Pharmacie angewandt.

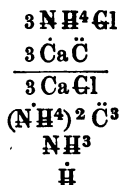
Man kann wässeriges Ammoniak,  $\text{NH}^3 + \text{H}$ , als Ammoniumoxyd,  $\text{NH}^4 = \text{Am}$  betrachten, was seine Bestätigung in dem Umstande findet, dass das Ammoniak, die Ammonsalze abgerechnet, stets mit einem Mischungsgewichte unaustreibbaren Wassers mit Sauerstoffsäuren Salze bildet. Diese Ammoniumoxydsalze pflegt man der Kürze wegen gewöhnlich Ammoniaksalze zu nennen.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Ammoniums sind flüchtig, theils mit, theils ohne Zersetzung, lösen sich in Wasser, geben, mit Aetzkali vermisch, den charakteristischen Ammoniakgeruch und Nebel mit nichtrauchender Salzsäure, reagiren aber mit Weinsäure und zumal mit Platinchlorid dem Kalium ähnlich.

Kohlensaures Ammoniumoxyd existirt in sehr verschiedenen Sättigungsstufen, worunter das gewöhnliche Salz

Anderthalb-kohlensaures Ammoniumoxyd,  $\text{Am}^2 \text{C}^3$ , ist eine weisse krystallinische, ammoniakalisch riechende und laugenartig-salzig schmeckende Masse, die unverändert sublimirbar, in 2 Theilen kalten Wassers auflöslich ist und Lackmuspapier bläut. An der Luft dunstet daraus kohlensaures Ammoniak,  $\text{NH}^3 \text{C}$ , ab, während zweifach-kohlensaures Ammoniumoxyd,  $\text{AmC}^2 + \text{H}$ , zurückbleibt; dieselbe Zersetzung bewirkt eine geringere Wassermenge als zur Auflösung erfordert wird. Das saure Salz ist krystallisirt im Guano Südamerikas gefunden worden.

Das anderthalb-kohlensaure Ammoniumoxyd erhält man im unreinen (mit Brandöl gemengten) Zustande (als sogenanntes rohes Hirschhornsalz) durch trockene Destillation thierischer Körper Behufs der Darstellung von Blutlaugensalz oder Knochenkohle. Auch das Theerwasser der Steinkohlengasanstalten enthält etwas davon. Mitunter gewinnt man es auch durch Destillation von gefaultem Menschenharn. Durch Umsublimiren mit Kohle stellt man aus dem rohen, braungefärbten Hirschhornsalz das zu officinellem Zwecke dienende gereinigte Hirschhornsalz dar, das anfänglich weiss aussieht, bei Luftberührung aber durch Verharzung seines Brandölgehalts allmählig gelb wird. Eine vollständige Reinigung des rohen Products kann nur durch Umwandlung in Salmiak erzielt werden, aus dem man dann durch Sublimation mit dem doppelten Gewicht Kreide das reine anderthalb-kohlensaure Ammoniumoxyd bereitet, wobei Ammoniak und Wasser entweichen.



Das anderthalb-kohlensaure Ammoniumoxyd wird in der Chemie gebraucht, dient als Arzneimittel und vertritt die Stelle der Hefe bei gewissen Gebäcken (Honigkuchen u. s. w.).

Schwefelsaures Ammoniumoxyd,  $\text{Am} \ddot{\text{S}}$ , krystallisirt in zweigliedrigen, dem schwefelsauren Kali isomorphen Krystallen, die scharfsalzig und bitter schmecken, sich in 2 Theilen kalten und 1 heissen Wassers lösen, in starkem Alkohol unlöslich sind und beim Erhitzen zuerst Ammoniak, Wasser und Stickstoffgas geben, worauf schwefligsaures und etwas unzersetztes schwefelsaures Ammoniumoxyd sublimirt.

Man erhält es durch Neutralisation des rohen anderthalb-kohlensauren Ammoniumoxyds mit Schwefelsäure oder Zersetzung jenes Salzes durch Pulver von ungebranntem Gyps unter fleissigem Umrühren. Es wird in der Salmiak- und Alaunfabrikation angewendet.

Salpetersaures Ammoniumoxyd,  $\text{Am} \ddot{\text{N}}$ , krystallisirt in zweigliedrigen, dem Kalisalpeter isomorphen, aber zerfliesslichen Krystallen, die kühlend-scharf schmecken und beim Schmelzen sich in Wasser und Stickstoffoxydul zersetzen, daher zur Darstellung des Stickstoffoxydulgases dienen. Entsteht bei der Auflösung wasserzersetzender Metalle in sehr verdünnter Salpetersäure und wird durch Neutralisation von Ammoniak mit Salpetersäure bereitet.

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd,  $\text{Am} \ddot{\text{N}}$ , ist eine weisse Salzmasse, die durch Zersetzung von salpetrigsaurem Bleioxydul mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd und Abdampfen unter der Luftpumpe gewonnen wird, und beim Erhitzen sich in Wasser, Stickstoffoxydul und Ammoniak zersetzt. Die wässrige Auflösung des Salzes zersetzt sich beim Kochen in Wasser und Stickstoffgas. Man gebraucht es deshalb zur Darstellung dieses letztern Gases, wozu indess schon ein Gemenge von geglühtem Salpeter und Salmiak genügt; das durch Kochen entwickelte Gas leitet man durch wasserfreies Chlorcalcium und Schwefelsäurehydrat.

Phosphorsaures Ammoniumoxyd,  $\ddot{H}, \overset{\cdot\cdot}{\text{Am}}^2, \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$ , krystallisirt in farblosen zwei- und eingliedrigen Krystallen, die kühlend-salzig und stechend schmecken, durch Ammoniakverlust an der Luft verwittern, sich in 4 Theilen kalten und weniger heissen Wassers lösen, alkalisch reagiren und beim Erhitzen <sup>a</sup>Phosphorsäurehydrat hinterlassen. Man erhält es durch Vermischen kalkhaltiger Phosphorsäure mit überschüssigem Salmiak, wobei sich phosphorsaure Kalkerde niederschlägt.

Phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd,  $\ddot{H}, \overset{\cdot\cdot}{\text{Am}}, \text{Na}, \overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 8 \ddot{H}$ , krystallisirt in farblosen zwei- und eingliedrigen Krystallen, die salzig und etwas ammoniakalisch schmecken, an der Luft oberflächlich durch Ammoniakverlust verwittern, sich leicht in Wasser lösen, bei gelindem Erhitzen zuerst im Krystallwasser schmelzen und dasselbe verlieren, bei stärkerer Hitze auch das basische Wasser und Ammoniak einbüßen und zuletzt geschmolzenes, glasiges, phosphorsaures Natron hinterlassen. Findet sich im Menschenharn und wird durch warmes Auflösen von  $6\frac{2}{3}$  Theilen wasserhaltigen neutralen phosphorsauren Natrons mit 1 Salmiak und 2 Wasser erhalten. Dient als Auflösungsmittel bei Löthversuchen.

Chlorammonium (Salmiak),  $\text{AmCl}$ , krystallisirt in farblosen gleichgliedrigen Krystallen, die scharfsalzig schmecken, sich in  $2\frac{3}{4}$  kalten und 1 Theil heissen Wassers lösen, nicht auf Lackmuspapier reagiren, beim Erhitzen unverändert sublimiren, und zwar in niedriger Temperatur zu einem lockern krystallinischen Pulver (Salmiakblumen), in höherer zu durchscheinenden, faserigen, sehr zähen Krusten (Salmiakuchen). — Wegen seiner grossen Neigung, mit vielen Chloriden Doppelsalze zu geben, wird der Salmiak in seiner Auflösung von vielen Metalloxyden oder Metallen unter Luftzutritt theilweise mit Entwicklung von Ammoniak zersetzt, worauf sich seine Anwendung beim Verzinnen, Löthen und Bronciren gründet. Der Salmiak findet sich als Sublimat in der Nähe thätiger Vulkane oder von Erdbränden. In Aegypten bereitet man ihn durch Sublimation des Russes, der sich aus dem dort gewöhnlichen Brennmaterial, dem getrockneten Kameelmist, in den Schornsteinen absetzt. Die gewöhnliche fabrikmässige Darstellung wird aus dem rohen anderthalbkohlensäuren und dem daraus bereiteten schwefelsauren Ammoniumoxyd vorgenommen. Ersteres Salz neutralisirt man mit Salzsäure oder zersetzt es durch Chlorcalcium oder Chlormagnesium (Soolenmutterlauge); letzteres kocht man mit Kochsalz gemischt ein, und zieht das niederfallende schwefelsaure Natron heraus. Den rohen, braun gefärbten Salmiak reinigt man durch Erhitzen, Auflösen, Behandeln mit Kohle und Krystallisiren. Völlig rein wird er erst durch Sublimiren in gläsernen Ballons oder thönernen Kesseln, die mit einer durchlöcherten Haube bedeckt werden. Der Salmiak wird in der Farbenbereitung, zur Darstellung von Ammoniak und Ammoniaksalzen, beim Verzinnen, Löthen, Bronciren, in der Medicin u. s. w. benutzt.

Verbindungen des Ammoniums mit dem Schwefel. Es giebt deren sehr viele; die wichtigste darunter ist

das Einfach-Schwefelammonium,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Am}}$ , bindet farblose, sehr übel riechende Krystalle, die in Wasser sich leicht auflösen und durch Ammoniakverlust schnell in wasserstoffschwefliges Schwefelammonium übergehen. Es ist ein starkes Sulfuret und bildet mit Sulfiden Schwefelsalze. Die Krystalle erhält man durch Zusammenbringen von 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Schwefel-

wasserstoffgas bei  $-18^{\circ}\text{C}$ ., eine Auflösung ebenso wie eine solche des Fünffach-Schwefelkaliums (s. S. 170).

Das wasserstoffschweiflige Schwefelammonium,  $\text{AmH}$ , krystallisirt in farblosen, übelriechenden Blättchen, die sehr flüchtig sind und an der Luft sich rasch gelb färben durch Erzeugung eines höhern Schwefelammoniums. Löst sich sehr leicht in Wasser, erleidet in der Auflösung durch Luftberührung dieselbe Zersetzung, wie die Krystalle und wird endlich unter Schwefelabsatz unterschwefligsaures Ammoniumoxyd. Die Krystalle desselben erhält man durch Abkühlung eines Gemenges von gleichen Raumtheilen Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas; die Auflösung durch Sättigung des wässerigen Ammoniaks mit Schwefelwasserstoffgas bis Bittersalzlösung nicht mehr dadurch getrübt wird. Die Auflösung, gewöhnlich Schwefelwasserstoffammoniak genannt, ist eins der unentbehrlichsten Reagenzien; es dient zum Fällen wasserzersetzender Metalle und Auflösen elektronegativer Schwefelmetalle; die an der Luft gelb gewordene Auflösung verwandelt mehrere Sulfurete in Sulfide und löst sie alsdann auf.

## 2. Die alkalischen Erdmetalle.

Die alkalischen Erdmetalle sind schwerer als Wasser, zersetzen dasselbe auch meist bei der Luftwärme, eines erst in höherer Temperatur (Magnesium), und geben durch Oxydation die alkalischen Erden, von denen zwei in Wasser ziemlich leicht löslich (Baryt- und Strontianerde), eine schwer löslich (Kalkerde) und die vierte sehr schwer löslich ist (Bittererde). Die alkalischen Erden schmecken den Alkalien ähnlich und nach Maassgabe ihrer Löslichkeit mehr oder minder laugenartig, bläuen rothes Lackmuspapier und ziehen aus der Luft Kohlensäure an, wodurch unlösliche kohlensaure Salze entstehen. Daher giebt auch kohlensaures Alkali in den Lösungen der alkalischen Erden einen weissen Niederschlag, das charakteristische Unterscheidungsmerkmal von den Alkalien. Ammoniak fällt in Gegenwart von Salmiak die in Wasser löslichen Salze der alkalischen Erden nicht, wodurch sie sich von den eigentlichen Erden unterscheiden. Die alkalischen Erdmetalle heissen Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium.

### Das Baryum. Ba. 855,29.

Vorkommen. Das Baryum kommt nur in seinem Oxyde, der Baryterde, als Basis mehrerer Mineralsalze vor, die Schwefelsäure, Kohlensäure oder Kieselsäure enthalten.

Eigenschaften. Das Baryum ist silberweiss, in geringem Grade hämmerbar, bedeutend schwerer als Schwefelsäure, schmelzbar in der Rothglühhitze, aber nicht flüchtig. Es oxydirt sich leicht an der Luft und unter Wasser. Man erhält es aus Baryterde durch Elektrolyse, oder dadurch, dass man in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas Kalium auf glühende Baryterde wirken lässt, das Baryum mit Quecksilber auszieht und aus dem erhaltenen Baryumamalgam in einem Wasserstoffstrome das Quecksilber abdestillirt.

Verbindungen des Baryums mit dem Sauerstoffe. Es giebt deren zwei, ein basisches Oxyd, die Baryterde, und ein Superoxyd.

1. Die Baryterde,  $Ba$ , ist ein graulichweisses, in starker Weissglühhitze schmelzbares Pulver, das sehr schnell Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht und mit Wasser übergossen sich unter starker Erhitzung in Baryterdehydrat verwandelt. Wird erhalten, wenn man salpetersaure Baryterde in einem Porzellantiegel zuerst bei gelinder Hitze schmilzt und dann heftig glüht.

Das Barythydrat,  $BaH$ , krystallisirt mit 8  $H$  in farblosen, tafelförmigen Krystallen, die unter Wasserverlust sehr leicht Kohlensäure anziehen, sich in 20 Theilen kalten und 3 kochenden Wassers auflösen, leicht im Krystallwasser schmelzen und dasselbe durch Erhitzen verlieren, dann aber in der Rothglühhitze als wasserfreies Hydrat schmelzen und beim Abkühlen zur krystallinisch-strahligen Masse erstarren. Die wässrige Auflösung (Barytwasser) bläut Lackmuspapier, schmeckt ätzend und alkalisch, ist giftig und wird schnell durch die Kohlensäure der Luft trübe. — Wird entweder dadurch bereitet, dass man kohlensaure Baryterde mit  $\frac{1}{10}$  Kienruss und etwas Stärkekleister zusammenknetet, zu Kugeln formt, diese nach dem Trocknen lebhaft glüht und dann mit kochendem Wasser auszieht; oder dadurch, dass man eine Auflösung von Schwefelbaryum so lange mit Kupferoxyd (Kupferasche) digerirt, bis Bleizuckerlösung dadurch weiss gefällt wird, heiss in eine verschliessbare Flasche filtrirt und darin anschiessen lässt.

2. Das Baryumsuperoxyd,  $Ba$ , ist ein graues Pulver, das durch heftiges Glühen Baryterde hinterlässt, mit kaltem Wasser weisses unlösliches Hydrat giebt, von heissem aber unter Sauerstoffentwicklung zersetzt und als Baryterdehydrat aufgelöst wird. Man erhält es durch gelindes Glühen von Baryterde in einem Strome von Sauerstoffgas. Dient zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds, weil es sich in verdünnten Säuren ohne Entwicklung von Sauerstoff auflöst.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Baryums sind zum Theil unlöslich in Wasser (schwefelsaure, kohlensaure Baryterde); die löslichen geben mit Schwefelsäure, selbst bei sehr starker Verdünnung, einen weissen, in Säuren und Alkalien unlöslichen Niederschlag, und werden durch eine Auflösung von schwefelsaurer Strontianerde getrübt; auch werden sie durch Kieselflussssäure als unlösliches Kieselfluorbaryum gefällt. Sie sind, besonders die löslichen, wie die Baryterde, giftig.

Schwefelsaure Baryterde,  $BaS$ , findet sich im Mineralreiche als Schwerspath in zweigliedrigen, tafelförmigen, weissen Krystallen vom specifischen Gewichte 4,5, auch häufig als blättrige, krystallinisch-schalige Massen. Künstlich dargestellt ist sie ein weisses, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver. Durch Glühen mit Kohle verwandelt sie sich in Schwefelbaryum, durch Kochen oder besser Schmelzen mit kohlensauren Alkalien in kohlensaure Baryterde. — Der Schwerspath wird bergmännisch gewonnen, auf Mühlen gemahlen und theils zum Versatz des Bleiweisses, theils zur Darstellung der Baryumverbindungen angewendet.

Kohlensaure Baryterde,  $BaC$ , kommt im Mineralreiche als Witherit in zweigliedrigen, weissen Krystallen oder als strahlige Masse selten vor; ist künstlich dargestellt ein weisses, in Wasser kaum lösliches Pulver, das sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser besser löst, von Salz- und Salpetersäure unter Aufbrausen gelöst wird, in der Weissglühhitze unter Kohlensäureverlust

schmilzt, mit Kohle gemengt aber schon bei geringerer Hitze die Kohlensäure abgiebt. Man erhält es im unreinen Zustande durch Fällen des Schwefelbaryums mit kohlensaurem Natron, im reinen durch Fällen des Chlorbaryums mit kohlensaurem Ammoniak (das mit Ammoniak versetzt ist). Wird in der analytischen Chemie, auch zur Darstellung chemischer Präparate gebraucht.

Salpetersaure Baryterde,  $\text{Ba}\ddot{\text{N}}_2$ , krystallisirt in farblosen gleichgliedrigen Achtfächern, die luftbeständig, in 12 Theilen kalten und 4 heissen Wassers löslich sind, sich aber sehr schwer in Alkohol und in Wasser lösen, das freie Salpetersäure enthält. Ist schmelzbar und verwandelt sich bei gelindem Glühen in salpetrigsaure, bei stärkerem in reine Baryterde. — Wird erhalten durch Zersetzung des Schwefelbaryums oder der kohlensauren Baryterde mit verdünnter Salpetersäure, und als Reagens auf Schwefelsäure in der Chemie angewandt.

Chlorsaure Baryterde,  $\text{Ba}\ddot{\text{Cl}} + \ddot{\text{H}}$ , bildet farblose zweigliedrige Krystalle, die in 4 Theilen kalten und weniger heissen Wassers löslich sind, mit brennbaren Körpern gemengt durch heftigen Schlag explodiren, durch Erhitzung Sauerstoff entwickeln und Chlorbaryum werden, und der Flamme des brennenden Alkohols oder anderer brennender Körper eine grüne Farbe ertheilen. — Wird bereitet durch Sättigung von Chlorsäure mit frisch gefällter kohlensaurer Baryterde und zu grün brennenden Feuerwerksätzen angewendet.

Chlorbaryum,  $\text{Ba}\ddot{\text{Cl}} + 2\ddot{\text{H}}$ , krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, zweigliedrigen Tafeln, die sich in 2 Theilen kalten und leichter in heissem Wasser, aber nicht in Salzsäure lösen, unangenehm scharf schmecken und giftig wirken, beim Erhitzen Wasser verlieren und in starker Glühhitze schmelzen. Man bereitet es durch Sättigen einer Auflösung von Schwefelbaryum mit Salzsäure. Es ist das gewöhnliche Reagens auf Schwefelsäure.

#### Verbindung des Baryums mit dem Schwefel.

Das Einfach-Schwefelbaryum,  $\text{Ba}$ , ist ein blasschokoladenfarbiges Pulver, das schwach nach Schwefelwasserstoff riecht und hepatisch schmeckt und mit einer hinreichenden Wassermenge übergossen sich als farbloses krystallisirbares  $\text{Ba} + 6\ddot{\text{H}}$  auflöst. Mit einer zur Auflösung ungenügenden Wassermenge behandelt, laugt sich zuerst wasserstoffschwefeliges Schwefelbaryum,  $\text{Ba}\ddot{\text{H}}$ , gelb gefärbt durch ein höheres Schwefelbaryum, aus, dann folgt Einfach-Schwefelbaryum und zuletzt Baryterdehydrat. Aus diesen Auflösungen setzen sich oft krystallisirte Verbindungen des Schwefelbaryums mit Baryterdehydrat ab. — Zur Darstellung des Einfach-Schwefelbaryums mengt man fein gemahlene Schwerspath innig mit  $\frac{1}{4}$  Kohle und so viel Roggenmehl und Wasser, dass es einen steifen Teig giebt, formt daraus Kugeln, trocknet sie und glüht sie in einem Tiegel aus. Wird zur Bereitung der Baryumpräparate, auch zur Befreiung der rohen Schwefelsäure von Arsenik gebraucht.

#### Das Strontium. Sr. 545,93.

Vorkommen. Das Strontium kommt nur in seinem Oxyde, der Strontianerde, verbunden mit Schwefelsäure und Kohlensäure, aber seltner als das Baryum vor.

**Eigenschaften.** Das Strontium gleicht dem Baryum vollkommen in allen seinen Eigenschaften und wird auch, wie dieses, aus der Strontianerde dargestellt.

#### Verbindungen des Strontiums mit dem Sauerstoffe.

1. Die Strontianerde,  $\text{Sr}$ , gleicht völlig der Baryterde, und giebt auch, wie diese, ein krystallisirbares Hydrat.

2. Das Strontiumsuperoxyd,  $\text{Sr}$ , ist bis jetzt nur als Hydrat bekannt, das sich krystallinisch abscheidet, wenn man eine Auflösung von Strontianerdehydrat mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Strontiums sind, ebenso wie die Baryumsalze, theils in Wasser unlöslich, theils auflöslich. Die löslichen Salze werden von Schwefelsäure gefällt, aber nicht von einer Auflösung von schwefelsaurer Strontianerde getrübt; sie werden von Kieselflussssäure nicht niedergeschlagen, färben aber die Flamme brennender Körper purpurroth.

Schwefelsaure Strontianerde,  $\text{Sr S}$ , findet sich als Cölestin in schwerspathähnlichen Krystallen, krystallinisch-schaligen und faserigen Massen im Mineralreich, aber weit seltner als Schwerspath. Die natürliche schwefelsaure Strontianerde hat das specifische Gewicht 3,9, eine weisse oder blassbläuliche Farbe; die künstlich dargestellte ist ein weisses Pulver, das sich nur sehr wenig in reinem Wasser und noch weniger in schwefelsäurehaltigem auflöst, aber weit besser in Wasser, das Kochsalz aufgelöst hat. — Der Cölestin wird häufig zur Darstellung von Strontiumpräparaten gebraucht.

Kohlensaure Strontianerde,  $\text{Sr C}$ , kommt als Strontianit in Krystallen im Mineralreiche vor, die denen des Witherits isomorph sind, auch als strahlige Massen. Sie ist künstlich dargestellt ein weisses Pulver, das noch weniger in Wasser löslich ist, als das schwefelsaure Salz, leichter aber in kohlensäurehaltigem Wasser; durch heftiges Glühen verliert sie die Kohlensäure. — Der Strontianit kommt an einigen Orten in solcher Menge vor, dass er zur Darstellung von Strontiumpräparaten dienen kann. Man gebraucht kohlensaure Strontianerde zu Rothfeuern.

Salpetersaure Strontianerde,  $\text{Sr N}$ , krystallisirt wie das Barytsalz, löst sich in 5 Theilen kalten Wassers,  $\frac{1}{2}$  kochenden, sehr wenig in Salpetersäure und in Alkohol auf, und schießt in der Kälte aus verdünnter Auflösung mit 5  $\text{H}$  in zwei- und eingliedrigen, leicht verwitternden Krystallen an. Wird zur Darstellung der Rothfeuer benutzt.

Chlorstrontium,  $\text{Sr Cl} + 6 \text{H}$ , krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich in  $\frac{3}{4}$  kalten Wassers und auch in Alkohol lösen, in feuchter Luft zerfliessen und leicht schmelzen. Dient zu rothem Spiritusfeuern.

#### Verbindung des Strontiums mit dem Schwefel.

Das Einfach-Schwefelstrontium,  $\text{Sr}$ , wird ebenso aus Cölestin erhalten, wie das Einfach-Schwefelbaryum aus Schwerspath, hat auch ganz ähnliche Eigenschaften wie letzteres, und ist ebenso der Ausgangspunkt der Präparation aller Strontiumverbindungen, die man übrigens bequemer aus dem Strontianit darstellt, seitdem dieser im Handel zu haben ist.



## Das Calcium. Ca. 251,65.

Vorkommen. Das Calcium findet sich in seinem Oxyd, der Kalkerde, und zwar stets an Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure u. s. w. gebunden, in einer grossen Anzahl zum Theil sehr häufiger und sehr verbreiteter Mineralien; als Metall mit Fluor verbunden bildet es den Flussspath und mit Chlor das im Seewasser und den Salzsoolen vorkommende Chlorcalcium. Aus dem Mineralreiche geht ein Theil dieser Verbindungen mittelst des Wassers in den Pflanzen-, und aus diesem in den Thierkörper über.

Eigenschaften. Das Calcium ist ein silberweisses, durch Elektrolyse der Kalkerde darstellbares, leicht oxydirbares und das Wasser zersetzendes Metall.

Verbindungen des Calciums mit dem Sauerstoffe. Es giebt deren 2, ein basisches Oxyd, die Kalkerde und ein Superoxyd.

1. Die Kalkerde,  $\text{Ca}$ , ist eine weisse (oder durch Verunreinigungen gefärbte) erdige, unschmelzbare und feuerbeständige Masse, die in heftiger Glühhitze stark leuchtet und an der Luft allmählig durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser zu  $\text{Ca}\overset{\cdot}{\text{C}} + \text{Ca}\overset{\cdot}{\text{H}}$  feinpulverig zerfällt (zerfallener Kalk). Mit Wasser besprengt bläht sie sich stark auf (löscht sich), indem sie sich so stark erhitzt, dass dadurch Schiesspulver entzündet werden kann, und zerfällt zu körnigem Kalkhydrat,  $\text{Ca}\overset{\cdot}{\text{H}}$  (mit 24 pct. Wasser), das mit überschüssigem Wasser, besonders bei längerem Liegen unter Luftabschluss, einen vollkommen schlüpfrigen Brei bildet, der an der Luft theils durch Verdunstung des überschüssigen Wassers, theils durch Absorption von Kohlensäure zuerst in die Verbindung  $\text{Ca}\overset{\cdot}{\text{C}} + \text{Ca}\overset{\cdot}{\text{H}}$ , und nach sehr langer Zeit in  $\text{Ca}\overset{\cdot}{\text{C}}$  übergeht, und damit immer fester und härter wird. Das Kalkhydrat verliert erst in schwacher Glühhitze seinen Wassergehalt (Methode, Kalkerde fein zu zertheilen), und löst sich in 750 Theilen kalten Wassers, aber erst in 1800 Th. siedenden auf, wesshalb auch die kalt bereitete Auflösung (Kalkwasser) beim Erhitzen sich trübt. Das Kalkwasser schmeckt laugenartig, färbt rothes Lackmuspapier blau, setzt unter einer Glocke neben Schwefelsäure hingestellt, allmählig sechsgliedrige Krystalle von  $\text{Ca}\overset{\cdot}{\text{H}}$  ab, und überzieht sich an der Luft schnell mit einem Häutchen von  $\text{Ca}\overset{\cdot}{\text{C}}$ . Bittererdehaltige Kalkerde löscht sich nicht so schnell als reine, und giebt auch einen minder schlüpfrigen (fetten) Brei (magern Kalk), der sich aber im Uebrigen wie der aus reiner Kalkerde gewonnene verhält. Kalkerde, welche etwa 37 pct. kieselsaure Thonerde (Thon) eingemengt enthält, saugt zwar Wasser ein, löscht sich aber nicht, sondern wird dadurch steinhart. Wenn man sie dagegen feingepulvert mit Wasser zu Brei anrührt, so erhärtet sie damit an der Luft sehr schnell und häufig unter Rissigwerden, unter Wasser aber weit langsamer und mit minder starker Zusammenziehung zu einer steinähnlichen Masse. Es erzeugt sich nämlich hierbei auf Kosten der Kieselsäure des Thons ein wasserhaltiges Kalkthonerdesilicat, welches das übrige Kalkhydrat durch Wasser unangreifbar einhüllt; ein Vorgang, bei welchem der geringe Alkaligehalt des Thons durch Uebertragung der Kieselsäure vom Thon auf den Kalk eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Hierauf gründet sich die Anwendung thonhaltiger Kalkerde zur Bereitung des Wassermörtels (Cäments, hydraulischen Kalks). Aehnliche Verbindungen bildet die

Kalkerde mit porösen, kiesel-saure Thonerde und geringe Mengen von kiesel-saurem Kali enthaltenden Mineralien, wie Bimsstein, Trass, Puzzolane, oder andern mineralischen Körpern, wie Ziegelmehl u. s. w., wesshalb man diese Substanzen auch dem gelöschten Kalke, in Ermangelung des hydraulischen Kalks, zusetzt, um Wassermörtel damit herzustellen. Je reichlicher jene Körper die Kalkerde aus dem Kalkwasser fallen, desto besser eignen sie sich zu dieser Anwendung. Erhärtetes Kalkhydrat löst sich unter Aufbrausen vollständig in Salzsäure auf; erhärtetes Cäment giebt mit Salzsäure behandelt gallertartig sich abscheidende Kieselsäure.

Die Darstellung der Kalkerde geschieht im Kleinen, wie im Grossen aus der kohlen-sauren Kalkerde, die im reinsten Zustande den weissen, krystall-nisch-körnigen Marmor, im unreinen die gewöhnlichen Kalksteine bildet. Zu Cämenten benutzt man Mergelkalksteine, am liebsten solche, die etwa 25 pct. kiesel-saure Thonerde (Thon) enthalten.

Reine Kalkerde erhält man durch heftiges Glühen von weissem Marmor in einem Tiegel, wobei das Entweichen der Kohlensäure niemals vollständig erfolgt, weil die in dem Tiegel vorhandene Atmosphäre von Kohlensäure dem gänzlichen Fortgehen der letzten Kohlensäuremengen hinderlich ist. Man muss daher nach dem Brennen den gewonnenen Kalk löschen und das unreine Hydrat noch einmal glühen, wodurch auch der letzte Rest von Kohlensäure in den Wasserdämpfen davongeht.

Zu technischen Zwecken brennt man in der Regel gewöhnlichen Kalkstein in Kalköfen, in denen entweder periodisch oder beständig gebrannt wird, und in denen entweder das Brennmaterial (Steinkohlen, Braunkohlen) schichtweise mit dem zerschlagenen Kalkstein eingetragen, oder (Holz, Torf, Stein- und Braunkohlen) auf besonderen Heerden verbrannt wird, jedoch so, dass die Verbrennungsproducte durch den Kalkstein ziehen können. Man erlangt hierdurch ein vollständiges Gaaren des Kalksteins. Steigt aber die Hitze zu hoch, so werden die gewöhnlichen Kalksteine, die fast immer einen geringen Gehalt von Thon haben, besonders aber die Cämentsteine, todt gebrannt, d. h. sie sintern zusammen, werden sehr schwer und lassen sich dann weder in Stücken, noch in Pulvergestalt löschen, weil ein Theil der Kieselsäure des Thons mit einem Theil der Kalkerde und der übrigen kiesel-sauren Thonerde zu einem schmelzbaren Silicate sich verbunden hat, das die übrige Kalkerde unangreifbar einhüllt.

Die Kalkerde (gebrannter Kalk) wird sehr vielfältig in der Chemie und Technik angewandt; sie dient zur Bereitung der Aetzlaugen und des Ammoniaks, zur Darstellung des Chlorkalks, zum Entwässern des Weingeists, zur Mörtelbereitung, Reinigung des Steinkohlengases, in der Gerberei, Zuckerfabrikation u. s. w. Besonders reiner, fein zertheilter Kalk wird als Putzpulver für Metalle benutzt (Wiener Kalk), mit Eiweiss oder Leim gemengt als schnell erhärtender Kitt.

2. Das Calciumsuperoxyd kennt man nur als Hydrat; es entsteht auf dieselbe Weise wie das Strontiumsuperoxydhydrat.

Die Sauerstoff- und Haloïdsalze des Calciums sind wie die des Baryums und Strontiums theils in Wasser unlöslich, theils löslich. Die auflöslichen werden in verdünnten Auflösungen von Schwefelsäure gar nicht, in concentrirten aber voluminös gefällt; selbst in den verdünntesten Auflösungen der

Calciumsalze giebt oxalsaures Ammoniak noch eine Trübung, die nur durch Zusatz stärkerer Säuren, wie Salpetersäure, verschwindet.

Kohlensäure Kalkerde,  $\text{CaCO}_3$ , kommt in zwei dimorphen Mineralien vor, nämlich als Kalkspath, krystallisirt in Halbzweimalsechseckflächern, ausserdem blättrig-körnig, dicht und erdig als Marmor, Kalkstein (meist thonhaltig), Kreide (kieselsäurehaltig) und Kalktuff, sehr häufig und verbreitet; weitestere als Aragonit in zweigliedrigen Säulen krystallisirt, auch stänglig und faserig. Auch die Substanz der Eier und der Muschelschalen ist hauptsächlich kohlensäure Kalkerde. Künstlich dargestellte kohlensäure Kalkerde ist ein weisses Pulver, das unter dem Mikroskope entweder die Kalkspath- oder Aragonitform zeigt. In der Rothglühhitze beim Zutritt anderer Luftarten verliert die kohlensäure Kalkerde die Kohlensäure; ohne diese mechanische Beihilfe aber behält sie dieselbe selbst in der lebhaftesten Weissgluth und schmilzt alsdann zu einer krystallinisch-körnigen Masse. Sie ist in reinem Wasser fast unlöslich, nicht aber in kohlensäurehaltigem, woraus sie sich beim Verdunsten durch Luftwärme in der Kalkspathform (Kalksinter, Kalktuff), in der Siedehitze aber in Aragonitform (Karlsbader Sprudelstein, Kesselstein) absetzt. Eine Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in kohlensäurehaltigem Wasser wird durch Kalkwasser oder kohlensaures Natron von der Kalkerde befreit; letzteres Mittel gebraucht man bei dem Speisewasser der Dampfkessel, wobei das entstehende doppelt-kohlensäure Natron durch die Siedehitze zerlegt immer wieder dieselbe Wirkung ausüben kann.

Ausser der mannigfachen mechanischen Anwendung des Marmors und der Kalksteine wird die Kreide als Neutralisationsmittel, als Farbestoff, zur Kohlensäureentwicklung, zum Kitt und zum Glase, der Kalktuff zur Sodabereitung, und alle Varietäten des Kalksteins zum Kalkbrennen gebraucht.

Schwefelsäure Kalkerde,  $\text{CaSO}_4$ , kommt im wasserfreien Zustande in zweigliedrigen Krystallen und körnigen Massen als Anhydrit und mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in zwei- und eingliedrigen Krystallen, blättrigen, faserigen, körnigen und dichten Massen als Gyps (Marienglas, Atlasstein, Alabaster) im Mineralreiche vor. Der Anhydrit nimmt an der Luft allmählig eine weisse, mürbe Rinde an, welche Gyps ist, und wird als Baustein benutzt, auch kann er als Zusatz zum Glase und zur Porzellanglasur dienen. Der Gyps sowohl, als auch die künstlich dargestellte schwefelsäure Kalkerde lösen sich in 500 Theilen eiskalten, 400 Theilen  $+ 35^\circ \text{C}$ . warmen und 460 Theilen siedenden Wassers, aber schon in 120 Theilen gesättigter Kochsalzlösung, nicht aber in Alkohol auf. Desshalb trübt sich auch Spiritus, den man mit gypshaltigem Wasser verdünnt. Der Gyps verliert bei  $+ 110^\circ \text{C}$ .  $\frac{3}{4}$  seines Wassergehalts (etwa 15 pct.), den Rest aber erst gegen  $+ 300^\circ \text{C}$ . (gebrannter Gyps). In starker Glühhitze schmilzt er ohne weitere Zersetzung zu einer weissen, krystallinischen Masse. Gelinde gebrannter Gyps (nicht bei zu starker Hitze gebrannter, den man todtegebrannt nennt) nimmt mit einer grossen Menge Wasser zusammengerührt das Krystallwasser auf und umschliesst das übrige, so dass das Ganze zu einer anfänglich weichen, allmählig durch Verdunstung des überschüssigen Wassers erhärtenden Masse geseht, welche den wasserhaltigen Gyps im mehr oder weniger porösen Zustande hinterlässt. Desshalb gebraucht man den gebrannten Gyps zum Mörtel, Stuck (Gypsmarmor), zum Giessen (Gypsfiguren) und zur Herstellung von Formen für die Geschirrfabrikation und

zu Trockenplatten. Zu den ersten beiden Zwecken wird er minder dünn und mit Sand, Farbstoffen u. s. w. eingerührt; zum Giessen muss er des Ausfliessens in den Formen wegen dünner gemacht werden, besonders zu den letzten Anwendungen, bei denen seine Porosität hauptsächlich in Anschlag kommt. Um gegossene Gypsgegenstände härter, witterungsbeständiger und abwaschbar zu machen, verfährt man auf vielerlei Weise. Man tränkt sie mit Alaunwasser, bestreicht sie mit einer Lösung von Talgsäure in Seifbrühe, oder taucht sie erhitzt in geschmolzene Talgsäure und lässt diese in einem Ofen einziehen. Witterungsbeständig wird der Gyps, wenn man ihn nach dem Brennen in Alaunlösung legt, dann glüht und nun pulverisirt mit kalter Alaunlösung einrührt und verarbeitet.

Das Brennen des Gypses geschieht in einfachen, oben offenen Oefen mit einem ganz leichten, wenig Hitze entwickelnden Brennmaterial. Nach dem Brennen wird er entweder unter laufenden Mühlsteinen, zwischen Quetschwalzen, gewöhnlichen Mühlsteinen oder excentrisch bewegten Eisenplatten vermahlen, bisweilen auch noch gesiebt und gebeutelt.

Ausser den oben bereits angegebenen Anwendungen gebraucht man den Gyps auch im ungebrannten Zustande zum Zersetzen des kohlen sauren Ammoniaks, worauf auch seine Benutzung in der Landwirtschaft sich wenigstens theilweise gründet (Düngegyss).

Phosphorsaure Kalkerde existirt in verschiedenen Sättigungsstufen.

Neutrale <sup>o</sup>phosphorsaure Kalkerde,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 4\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , ist ein weisser Niederschlag, der amorph gewonnen wird, wenn man Chlorcalciumlösung durch neutrales <sup>o</sup>phosphorsaures Natron fällt, aber krystallinisch, wenn man in eine mit Essigsäure versetzte Auflösung des neutralen <sup>o</sup>phosphorsauren Natrons Chlorcalcium giesst. Jener ist leicht, dieser schwierig in Essigsäure auflöslich. Das neutrale Salz bildet mit etwas organischer Materie gemengt die Nierensteine des Störs (Belugensteine).

Basische <sup>o</sup>phosphorsaure Kalkerde,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , ist ein durchscheinender, kleisteriger, zum weissen Pulver eintrocknender Niederschlag, den man erhält, wenn man Chlorcalcium mit einer mit Ammoniak versetzten Auflösung des neutralen <sup>o</sup>phosphorsauren Natrons fällt. Das wasserfreie Salz bildet mit Chlor- und Fluorcalcium verbunden das Mineral Apatit, das theils krystallisirt, theils dicht vorkommt.  $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$  ist mit kohlen saurer Kalk- und Bittererde gemengt der anorganische Bestandtheil der Knochen (die Knochenerde).

Die genannten phosphorsauren Kalksalze sind in Salz- und Salpetersäure auflöslich, lösen sich in reinem Wasser fast gar nicht, aber in Wasser, das Kohlensäure, Kochsalz oder Salmiak enthält, in nicht unbedeutender Menge. Auf diesem Wege gelangen sie aus dem Mineralreiche theils unmittelbar in den Thierkörper, theils mittelbar, indem sie zunächst in die Pflanzen übergehen. Es ist deshalb die phosphorsaure Kalkerde als anorganisches Düngemittel von höchster Wichtigkeit. Die phosphorsaure Kalkerde (Knochenerde) ist erst in den höchsten Feuersgraden schmelzbar, worauf ihre Anwendung als Zusatz zum Milchglase (Beinglase) beruht; man benutzt sie bisweilen als Versatz gewisser Geschirrmassen, zum Ausfüttern der Kapellen zu Gold- und

Silberproben, als Polirmittel, und mit Schwefelsäure zersetzt, als sehr saures Salz, zur Darstellung des Phosphor und phosphorsaurer Alkalien.

Unterchlorigsaure Kalkerde,  $\text{Ca Cl}_2$ , giebt mit Chlorcalcium gemengt den als Bleichmittel benutzten Chlorkalk. Es ist dies eine weisse, nach unterchloriger Säure riechende, krümelige, wegen des Chlorcalciumgehaltes an der Luft feucht werdende Masse, die sich nur theilweise in Wasser löst (wegen überschüssigen Kalkhydrats), Lackmuspapier anfänglich bläut, dann bleicht; durch Luftberührung entsteht allmählig kohlen saure Kalkerde darin unter Abdunsten der unterchlorigen Säure, deshalb zerstört offen hingestellter Chlorkalk übelriechende oder ansteckende Ausdünstungen organischer Körper; durch längeres Aufbewahren in selbst verschlossenen Gefässen geht die Bleichkraft verloren, weil sich die unterchlorigsaure Kalkerde in chloresaures Salz und Chlorcalcium umsetzt, was durch Erwärmung schneller erfolgt. Mit Salzsäure zusammengebracht zersetzt sich die unterchlorigsaure Kalkerde in Chlorcalcium und Chlorgas, mit Sauerstoffsäuren entsteht ebensoviel Chlor, weil die entwickelte unterchlorige Säure mit der durch das Chlorcalcium erzeugten Salzsäure sich zersetzt. Eine Chlorkalkauflösung auf pulverige Oxyde, z. B. Braunstein, gegossen, entwickelt Sauerstoffgas und hinterlässt Chlorcalcium.

Zur Darstellung des Chlorkalks leitet man gewaschenes Chlorgas entweder in beständig umgeführte Kalkmilch (flüssiger Chlorkalk) oder in eine gemauerte flache Kammer, in welcher eine ausgebreitete Schicht trocken gelöschten Kalkhydrats fleissig umgeführt wird (trockner Chlorkalk). Wegen möglicher Entstehung von chloresaurer Kalkerde muss die Absorption langsam geschehen, überhaupt alle Erwärmung gemieden werden.

Den Gehalt eines Chlorkalks an bleichendem Chlor (die Bleichkraft) erfährt man durch verschiedene chlorometrische Prüfungsmethoden.

Die Eisenvitriolprobe gründet sich auf den Umstand, dass 5 Gewichtstheile Chlor erforderlich sind, um den Eisenoxydulgehalt von 39 Theilen schwefelsauren Eisenoxyduls in Eisenoxyd überzuführen. Man wägt deshalb 39 Gran reinen Eisenvitriols ab, schüttet ihn in eine in 100 Raumtheile getheilte Bürette von beliebigem Inhalte, löst ihn durch Umschwenken in so viel destillirtem Wasser auf, dass die Lösung gerade 100 Raumtheile ausmacht; wägt dann auch 5 Gran des zu prüfenden Chlorkalks ab, löst dieselben in einem Becherglase in Wasser auf und giesst nun von der Vitriollösung aus der Bürette so lange zu, bis ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen der Probelösung das Kaliumeisencyanid nicht mehr bläut, sondern bräunt. Die verbrauchten Raumtheile (Grade) Vitriollösung geben die Procente bleichenden Chlors an. Hat man es mit der Prüfung sehr schlechter Chlorkalke zu thun, was man durch die erste Probe gewahr wird, dann macht man des genaueren Resultates wegen eine zweite mit der  $x$ -fachen Menge, also  $5x$  Gran Chlorkalk, und dividirt die gefundenen Procente durch  $x$ . Das Vielfache  $x$  der zu nehmenden Chlorkalkmenge bestimmt sich nach der ersten Probe, wenn deren Gradzahl durch  $y$  ausgedrückt wird, durch  $x < \frac{100}{5y}$ .

Am genauesten prüft man den Gehalt eines Chlorkalks an bleichendem Chlor durch die beim Jod (S. 134) angeführte volumetrische Methode.

Man versetzt eine Chlorkalkauflösung mit Jodkaliumlösung und macht sie mit Salzsäure schwach sauer, wodurch eine dem Gehalt an bleichendem Chlor

äquivalente Menge Jod frei gemacht wird, die man volumetrisch auf die dort angegebene Weise durch Aufsuchung der Werthe für  $a(nt-t_1)$  bestimmt. Da nun  $\text{Cl}$  äquivalent ist mit  $2\text{Cl}$  und mit  $2\text{J}$ , so verhält sich

$$2\text{J} : 2\text{Cl} = a(nt-t_1) : x;$$

die in dem Chlorkalk enthaltene Menge bleichenden Chlors oder

$$x = \frac{a\text{Cl}}{J}(nt-t_1);$$

Wägt man also  $A$  Gewichtstheile Chlorkalk ab, so ist dessen Procentgehalt ( $x'$ ) an bleichendem Chlor:

$$A : \frac{a\text{Cl}}{J}(nt-t_1) = 100 : x';$$

$$x' = \frac{100a\text{Cl}}{AJ}(nt-t_1);$$

Oder wenn man gleich  $\frac{100a\text{Cl}}{J}$  Gewichtstheile Chlorkalk abwägt, so erhält man unmittelbar durch die Differenz  $nt-t_1$ , den Gehalt an bleichendem Chlor in Gewichtsprocenten.

Der Chlorkalk wird als Oxydationsmittel, zum Bleichen, in der Kattundruckerei als Aetzmittel (Weissbeize), zum Luftreinigen und Desinficiren gebraucht.

Kieselsäure Kalkerde erzeugt sich in verschiedenen Sättigungsverhältnissen beim Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit kohlenaurer Kalkerde, wie es bei vielen Hüttenprocessen geschieht, und macht die Masse oder wenigstens den Hauptbestandtheil der Schlacken aus, die sämmtlich in Wasser unlöslich und in starker Glühhitze schmelzbar sind.  $\text{Ca}^3\text{Si}$  bildet eine in der zweigliedrigen Krystallform des Chrysoliths krystallisirende,  $\text{Ca}^3\text{Si}^2$ , eine in der zwei- und eingliedrigen des Augits krystallisirende Schlacke, die sich beide beim Eisenhüttenprocesse erzeugen. Ausserdem macht kieselsäure Kalkerde die Glasur des Porzellans und einen Bestandtheil der bleifreien Gläser und vieler Mineralien aus. Im wasserhaltigen Zustande ist sie die Grundlage der fixirten Frescogemälde, ein Bestandtheil des Wassermörtels und mehrerer Mineralien (Zeolithe).

Chlorcalcium,  $\text{CaCl} + 6\text{H}$ , krystallisirt in farblosen sechsgliedrigen Säulen, die kühlend-salzig und bitter schmecken, an der Luft schnell zerfliessen, bei  $+90^\circ\text{C}$ . schmelzen und mit  $\frac{3}{4}$  ihres Gewichts Schnee von  $0^\circ\text{C}$ . zusammengebracht eine Temperatur von  $-48^\circ\text{C}$ . geben. Es wird daher am gewöhnlichsten zu Frostmischungen gebraucht, wozu man es in der passendsten Form erhält, wenn man eine Auflösung von Chlorcalcium so lange abdampft, bis sie  $+129^\circ\text{C}$ . zeigt, dann bis gegen  $+90^\circ\text{C}$ . abkühlen lässt, und nun so lange schüttelt, bis sie zum feinen Pulver erstarrt ist. Erhitzt man das wasserhaltige Chlorcalcium bis auf  $+200^\circ\text{C}$ ., so behält es noch  $2\text{H}$ , in grösserer Hitze gehen aber auch diese unter starkem Aufblähen fort und es hinterbleibt eine poröse, feste Masse, die erst in der Rothglühhitze schmilzt und beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Das wasserfreie Chlorcalcium wird schnell an der Luft feucht und löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser auf. Wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Wasser dient es zum Entwässern der Gase, zum Absorbiren des Wasserdampfs bei der organischen

Elementaranalyse, zur Bereitung des absoluten Alkohols. Geschmolzenes Chlorcalcium enthält etwas Kalkerde, weil der Wasserdampf der Luft sich mit demselben zu entweichendem Chlorwasserstoffgas und zurückbleibender Kalkerde zersetzt. In diesem Zustande reagirt es basisch auf Lackmuspapier und absorbirt auch etwas Kohlensäure. Soll es daher ganz neutral bleiben, so muss man beim Schmelzen kleine Stückchen Salmiak auf die Oberfläche werfen. Für die organische Analyse ist aber nur ein ganz neutrales Salz brauchbar. Man kann daher das getrocknete poröse anwenden, das auch wegen der grössern Oberfläche die Gase besser entwässert. — Das wasserfreie Chlorcalcium löst sich in Alkohol und krystallisirt bei niedriger Temperatur aus demselben mit 60 pct. Alkohol, der hier die Stelle des Krystallwassers vertritt, heraus; ebenso verbindet es sich mit trockenem Ammoniakgas ( $4\text{NH}_3$ ), welche Verbindungen jedoch durch Wasser zerlegt werden. — Man erhält Chlorcalcium entweder durch Auflösen von kohlensaurer Kalkerde (Marmor, Kreide) in Salzsäure, oder durch Neutralisiren des basischen Rückstandes der Ammoniakdestillation mit Salzsäure.

Fluorcalcium,  $\text{CaF}$ , findet sich als Flussspath in farblosen oder manigfach gefärbten, nach den Flächen des Achtfächners spaltbaren Würfeln, auch blättrig, körnig und amorph im Mineralreiche, wird bergmännisch gewonnen und vorzüglich als Zuschlag bei Hüttenprocessen, auch zur Darstellung der Fluorverbindungen benutzt. Künstlich bereitet ist es ein weisses Pulver. In sehr starker Glühhitze schmilzt es unverändert, macht kieselsaure Kalkerde (Schlacke) leichter schmelzbar (daher sein Name Fluss) und giebt mit schwefelsaurer Kalkerde eine in der Glühhitze leicht schmelzbare, weisse, krystallinische Masse. Das Fluorcalcium löst sich fein zertheilt in sehr geringer Menge in Wasser auf, ist auch schon im Brunnen- und Seewasser gefunden worden und scheint aus dem Wasser auch in organische Körper überzugehen, woher sich denn sein Vorkommen (in Spuren) im Blute, den Knochen, der Milch und dem Urin erklärt. Wie schon im Apatit scheint es überhaupt ein beständiger Begleiter der phosphorsauren Kalkerde zu sein.

Verbindungen des Calciums mit dem Schwefel. Es giebt deren mehrere, wovon die folgenden die wichtigsten sind.

1. Das Einfach-Schwefelcalcium,  $\text{Ca}$ , ist eine röthlich- oder gelblichweisse Masse, die sich in Wasser sehr wenig auflöst, hepatisch schmeckt, mit wenigem Wasser behandelt in lösliches wasserstoffschwefeliges Schwefelcalcium und zurückbleibendes Kalkhydrat zerfällt und mit verdünnten Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Absorbirt im lockern Zustande schnell Sauerstoff und enthält dann unterschwefligsaure Kalkerde. — Entsteht durch Glühen von schwefelsaurer Kalkerde mit Kohle, von kohlensaurer Kalkerde mit Schwefel (enthält schwefelsaure Kalkerde), durch Absorption des Schwefelwasserstoffgases durch Kalkhydrat (trockne Steinkohlengasreinigung) oder durch glühende Kalkerde.

2. Das Fünffach-Schwefelcalcium,  $\overset{..}{\text{Ca}}$ , entsteht als rothgelbe Auflösung, wenn Einfach-Schwefelcalcium, oder (mit unterschwefligsaurer Kalkerde gemengt) wenn Kalkhydrat mit Schwefel und Wasser gekocht werden. Es zersetzt sich mit verdünnten Säuren in Kalksalz, Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Das wasserstoffschweflige Schwefelcalcium,  $\text{CaH}$ , bildet eine farblose, scharf bitter und hepatisch schmeckende Auflösung von alkalischer Reaction, die beim Erhitzen unter Luftabschluss sich in entweichendes Schwefelwasserstoffgas und zurückbleibendes Schwefelcalcium zersetzt, unter Luftzutritt aber sich zuerst theilweise in unterschwefligsaure Kalkerde verwandelt, die dann in schwefligsaures Salz übergeht und durch abgegebenen Schwefel die Bildung einer in orangegelben Nadeln anschliessenden Verbindung

$\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}^5 \overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}} + 20\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$  veranlasst. — Entsteht wenn man Einfach-Schwefelcalcium mit Wasser behandelt; oder wenn man Schwefelwasserstoffgas in hinreichend dünne Kalkmilch so lange leitet, bis Alles aufgelöst ist. Mit Schwefelcalcium gemengt wird es gewonnen, wenn ein Theil ungelöst bleibt, wie es beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkbrei der Fall ist. Eine solche (blaugrau gefärbte) Masse, wie man sie auch bei der nassen Steinkohlengasreinigung erhält, besitzt die Eigenschaft, das Haar auf der todtten und lebenden Haut so zu erweichen, dass es sich leicht abschaben lässt, wesshalb man sie in der Gerberei und als Haarvertreibungsmittel (Rhusma der Türken) benutzen kann.

#### Das Magnesium. M. 158,14.

Vorkommen. Das Magnesium kommt als Oxyd (Bittererde) mit Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure und Phosphorsäure verbunden in vielen Mineralien, mit Schwefelsäure und als Metall mit Chlor und Brom verbunden im Meer- und Soolquellwasser vor, und bildet auch einen, wenn gleich untergeordneten, Bestandtheil der Pflanzen und Thiere.

Eigenschaften. Das Magnesium ist silberweiss und lebhaft metallglänzend, von krystallinischem Bruche, wenig geschmeidig, hart wie Kalkspath, vom specifischen Gewichte 1,74, schmelzbar in der Rothglühhitze. In trockener Luft ist es unveränderlich, in feuchter überzieht es sich bald mit Bittererdehydrat. In reinem Wasser oxydirt es sich sehr langsam, rasch aber in angesäuertem. Beim Glühen an der Luft verbrennt es mit blendend weissem Lichte zu Bittererde.

Darstellung. Entweder reducirt man erhitztes neutrales Chlormagnesium durch Kalium und behandelt die Masse mit kaltem Wasser (kaliumhaltiges Magnesium); oder man elektrolysirt rothglühend-flüssiges Chlormagnesium.

#### Verbindung des Magnesiums mit dem Sauerstoffe.

Die Bittererde (Magnesia),  $\overset{\cdot\cdot}{\text{M}}$ , krystallisirt in gleichgliedrigen harten Krystallen vom specifischen Gewichte 3,6, die erhalten werden, wenn, man ein Gemenge von Kalk und borsaurer Bittererde mehrtägiger Glühhitze aussetzt, und auch mit Eisenoxydul gemengt als Mineral (Periklas) gefunden werden; gewöhnlich ist sie ein weisses, geruch- und geschmackloses, unschmelzbares Pulver, dass sich äusserst wenig in Wasser löst, nur schwach auf rothes Lackmuspapier bläuend und gar nicht ätzend wirkt. Mit Wasser verbindet sie sich langsam zu einem weissen kleisterigen Hydrate,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{MH}}$ , ohne sich jedoch zu erhitzen, und zieht auch allmählig Kohlensäure aus der Luft an. Sie ist die Basis der Bittererdesalze. — Man stellt sie dar durch gelindes Ausglühen der kohlen-sauren Bittererde.



Die Sauerstoff- und Haloïdsalze des Magnesiums sind in Wasser theils unlöslich, theils löslich. Die löslichen schmecken unangenehm bitter, werden durch kaustische und kohlen saure Alkalien kleisterig gefällt, welcher Niederschlag in Salmiaklösung leicht löslich ist; Ammoniak erzeugt nur einen schwachen Niederschlag und, wenn Ammoniaksalze der Bittererdeverbindung beigemischt sind, gar keinen; aber phosphorsaures Natron fällt alsdann die Bittererde in Gestalt eines körnigen Niederschlags von phosphorsaurem Ammoniak-Bittererde. Unschmelzbare Bittererdesalze werden vor dem Löthrohr daran erkannt, dass sie mit einem Tropfen salpetersaurer Kobaltdoxydauflösung in der äussern Flamme geblüht eine blasse Fleischfarbe annehmen.

Schwefelsaure Bittererde (Bittersalz),  $M\ddot{S} + 7\ddot{H}$ , krystallisirt in farblosen zweigliedrigen Säulen (mit 51 pct. Wasser) von salzigbitterem Geschmacke, ist luftbeständig, reagirt neutral, schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser, wird dann wasserfrei, schmilzt in starker Glühhitze und verliert erst in der höchsten Temperatur einen kleinen Theil der Schwefelsäure. Sie löst sich in weniger als gleichen Theilen luftwarmen und leichter noch in heissem Wasser. An einem warmen Orte krystallisirt das Salz zwei- und eingliedrig mit  $6\ddot{H}$ , wesshalb auch ein bis auf  $+ 52^{\circ} C.$  erhitzter Bittersalzkry stall trübe wird und letztere Verbindung giebt. — Bittersalz kommt in den sogenannten Bitterwassern vor, aus denen es bisweilen durch Krystallisationen gewonnen wird. Auch findet es sich mitunter in der Mutterlauge mancher Soolen (s. schwefelsaures Natron, S. 178.). Aus der Chlormagnesium enthaltenden Mutterlauge der Seesalinen und Soolen fällt man durch Kalkmilch die Bittererde, löst letztere in Schwefelsäure auf und dampft zur Krystallisation ein. Magnesit (kohlen saure Bittererde) in verdünnter Schwefelsäure heiss aufgelöst, und Dolomit (kohlen saure Kalk - Bittererde) nach dem Brennen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefern ebenfalls Bittersalz. Durch Digestion der auf die letzte Weise dargestellten Bittersalzlösung mit etwas Bittererdehydrat (mit Kalk bereitet) entfernt man alles etwa vorhandene Eisenoxyd. Talkschiefer, in dem fein eingesprengter Schwefelkies vorkommt, giebt beim Rösten und Ablaugen eine bittersalzhaltige Lauge; auch die Mutterlauge mancher Alaunwerke und Vitriolhütten ist bittersalzhaltig und kann ebenso, wie jene, durch Kalk eisenfrei gemacht werden. — Das Bittersalz wird in der Medicin und zur Darstellung der kohlen sauren Bittererde verwendet.

Kohlen saure Bittererde,  $M\ddot{C}$ , bildet den Magnesit, der selten in unlöslichen Halbzweimalsechsfächern krystallisirt, häufiger als erdige, blendend weisse Masse gefunden wird. Man erhält dieselben Krystalle von mikroskopischer Kleinheit, wenn man eine gesättigte Auflösung von doppeltkohlen saurer Bittererde in einer verschlossenen Glasröhre einer Temperatur von  $+ 150 - 160^{\circ} C.$  aussetzt. Jene Bittererdeauflösung, der freiwilligen Verdunstung preisgegeben oder aufgeköcht, setzt undeutliche Kryställchen des neutralen Salzes mit  $3\ddot{H}$  ab.

Bittersalzauflösung durch kohlen saures Alkali gefällt giebt einen weissen voluminösen Niederschlag, der eine Verbindung von kohlen saurer Bittererde, Bittererdehydrat und Wasser ist, wesshalb bei der Fällung auch Kohlen saure entwickelt wird, durch kohlen saures Natron entsteht in der Luftwärme ein

Niederschlag, welcher lufttrocken  $4\overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{C} + \overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{H} + 11\overset{\cdot}{H}$ , in der Siedehitze aber ein solcher, der lufttrocken  $4\overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{C} + \overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{H} + 7\overset{\cdot}{H}$  ist; beide werden bei  $+ 100^{\circ}$  C. getrocknet  $4\overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{C} + \overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{H} + 4\overset{\cdot}{H}$ . Mit kohlenurem Kali giebt Bittersalz in der Luftwärme einen Niederschlag, der lufttrocken  $4\overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{C} + \overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{H} + 10\overset{\cdot}{H}$ , in der Siedehitze, aber einen solchen, welcher lufttrocken  $3\overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{C} + \overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{H} + 5\overset{\cdot}{H}$  ist; beide werden bei  $+ 100^{\circ}$  C. getrocknet  $4\overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{C} + \overset{\cdot}{M}\overset{\cdot}{H} + 5\overset{\cdot}{H}$ , letzterer dadurch, dass er Wasser abgiebt und dafür Kohlensäure aufnimmt. Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Präparat bildet die *Magnesia alba* des Handels, die bei kalter Bereitung ein äusserst lockeres, bei Darstellung in der Siedehitze ein schwereres Pulver ist, das um so weniger Wasser enthält, bei je höherer Temperatur es getrocknet wurde. Es ist geschmacklos, von sehr schwacher alkalischer Reaction, sehr wenig in reinem, aber reichlicher in kohlenurehaltigem Wasser löslich, was dadurch alkalisch-bitter schmeckend wird. Durch gelindes Ausglühen entfernen sich Wasser und Kohlensäure und bleibt reine Bittererde zurück. — Die *Magnesia alba* wird in der Medicin, auch zur Verdünnung mancher Farben, der Magnesit zur Bittersalzdarstellung und Bereitung des doppelt-kohlenuren Magnesiawassers gebraucht.

Kohlensäure Kalk-Bittererde (Bitterspath, Dolomit, Bitterkalk),  
 $\left. \begin{matrix} \overset{\cdot}{M} \\ \overset{\cdot}{Ca} \end{matrix} \right\} \overset{\cdot}{C}$ , krystallisirt in Halbzweimalsechsfächern und findet sich auch körnig und dicht im Mineralreiche. Die an Bittererde reichen Varietäten können zur Bittersalzbereitung, die kalkerdereichen zum Kalkbrennen benutzt werden.

Phosphorsaure Bittererde,  $\overset{\cdot}{H}, \overset{\cdot}{M}^2, \overset{\cdot}{P}$ , ist mit Krystallwasser ein weisses, schwer auflösliches und nur in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz, das durch Kochen mit Wasser in freie Säure und wasserhaltiges  $\overset{\cdot}{M}^3\overset{\cdot}{P}$  zerfällt. Es entsteht beim Vermischen von Bittersalzlösung mit einer Lösung des gewöhnlichen (neutralen) phosphorsuren Natrons. Es findet sich in den Samen der Cerealien und anderer Pflanzen, aus denen es in den Thierkörper (namentlich Knochen und Urin) übergeht.

Phosphorsaure Ammoniumoxyd-Bittererde,  $\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{H}^4, \overset{\cdot}{M}^2, \overset{\cdot}{P} + 12\overset{\cdot}{H}$ , ist ein weisses körniges Krystallpulver, das sehr schwer löslich in reinem, leichter in salmiakhaltigem, aber ganz unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser ist. Es wird von Säuren leicht aufgelöst und verwandelt sich durch Glühen in phosphorsaure Bittererde,  $\overset{\cdot}{M}^2\overset{\cdot}{P}$ . Ist in zweigliedrigen Krystallen in altem Stalldünger in Hamburg gefunden worden (sogenannter Struvit); krystallisirt aus faulem Urin und bildet steinartige Concretionen, die öfter in der Blase oder dem Darm körnerfressender Thiere vorkommen. Es scheidet sich aus, wenn man eine lösliche Bittererdeverbindung mit phosphorsurem Natron (oder Ammoniak) und freiem Ammoniak versetzt (Reaction auf Bittererde und quantitative Fällung derselben).

Kieselsäure Bittererde kommt in sehr verschiedenen Sättigungsverhältnissen, theils ohne, theils mit Wasser häufig im Mineralreiche vor. In folgenden Mineralien ist das Sättigungsverhältniss das nebenstehende: Chrysolith, 1 : 1; Serpentin, 1 : 1 $\frac{1}{2}$ ; Asbest, 1 : 2; Talk, 1 : 2 $\frac{1}{2}$ ; Speckstein und

Meerschaum 1:3; Serpentin und Meerschaum enthalten überdiess Wasser. Alle diese Mineralkörper sind schwer schmelzbar, aber um so schwerer, je mehr Bittererde sie enthalten. Asbest, Talk und Speckstein gebraucht man zuweilen als Versatzmittel in der Fabrikation der Geschirrwaren (Schmelztiegel, Porzellan).

Kieselsaure Kalk-Bittererde findet sich auch in mehreren Mineralien, unter denen Augit und Hornblende (mit dem Sättigungsverhältnisse 1:2) die gewöhnlichsten sind. Beide kommen in zweierlei zwei- und eingliedrigen Krystallen vor, und sind in starker Glühhitze schmelzbar; durch Schmelzung der Hornblendekrystalle erhält man die Form des Augits. Man gebraucht diese Mineralien bisweilen als Zusatz zu grünen oder schwarzen Flaschengläsern.

Chlormagnesium,  $M\text{Cl}$ , bildet mit  $6\text{H}$  äusserst leicht zerfliessliche, scharf und bitter schmeckende Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht auflöslich sind. Beim Abdampfen zersetzt sich ein grosser Theil des Salzes mit dem Wasser, wodurch Salzsäure verflüchtigt wird und bittererdehaltiges Chlormagnesium zurückbleibt. Um dies zu verhindern muss es mit Salmiak abgedampft und geschmolzen werden. In gelinder Glühhitze kommt es zum dünnen Fluss und erstarrt zur weissen, krystallinisch-blätterigen, sehr leicht zerfliessenden Masse, die man zur Darstellung des Magnesiums anwendet. — Findet sich im Meerwasser und den Soolen und macht den Hauptbestandtheil der Mutterlaugen beider aus; ist auch im Steinsalz bisweilen enthalten und die Ursache der Zerfliesslichkeit desselben. Dient zur Bittersalzbereitung.

### 3. Die Erdmetalle.

Die Erdmetalle sind schwerer als Wasser, aber zersetzen dasselbe nicht, oder erst in höherer Temperatur; im oxydirten Zustande geben sie die Erden, welche sämmtlich in Wasser ganz unauflöslich und daher weder von Geschmack sind, noch alkalisch reagiren. Sie ziehen keine Kohlensäure aus der Luft an, geben mit Schwefelsäure auflösliche neutrale Salze (werden daher von Schwefelsäure nicht gefällt), und schlagen sich aus ihren Auflösungen durch kohlen-saures Alkali (zum Theil in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich) nieder, ebenso werden sie durch Ammoniak gefällt, auch wenn die Auflösung Salmiak enthielt. Die Erdmetalle heissen Aluminium, Beryllium, Yttrium, Terbium, Erbium, Zirkonium, Norium und Thorium.

#### Das Aluminium. Al. 170,90.

Vorkommen. Das Aluminium kommt im Mineralreich als wasserfreies (Korund) und wasserhaltiges Oxyd (Gibbsit, Diaspor) und sehr häufig an Säuren (Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure) oder selten als Metall an Salzbildner (Fluor) gebunden vor.

Eigenschaften. Das Aluminium bildet zinnweisse, vollkommen geschmeidige Metallkugeln, die das spezifische Gewicht 2,7 haben und in einem Flussmittel vor dem Löthrohr schmelzbar sind. Es oxydirt sich in der Luftwärme weder an der Luft, noch im Wasser, zersetzt aber langsam kochendes Wasser; in alkalischen Lösungen und verdünnten Säuren ist es unter Wasserstoffentwicklung lösbar. Beim schnellen Glühen an der Luft verbrennt es mit weissem Lichte zu geschmolzener Thonerde.

**Darstellung.** Man bringt in einen grössern Platintiegel wasserfreies Chloraluminium, stellt in dasselbe einen kleinern mit Kalium, bedeckt den erstern mit einem Deckel und erhitzt, so dass die Dämpfe des Chloraluminiums das geschmolzene Kalium berühren, wodurch unter heftiger Erhitzung Chloralkalium erzeugt und das Aluminium reducirt wird. Hat man einen Ueberschuss von Kalium vermieden: so löst sich beim Behandeln mit kaltem Wasser das Chlorkalium und hinterlässt das Aluminium als Pulver, das aus kleinen Kügelchen besteht.

**Verbindung des Aluminiums mit dem Sauerstoffe.** Es giebt nur eine Verbindung beider Stoffe, nämlich die Thonerde, Al, findet sich krystallisirt in Halbzweimalsechsfächern und sechsgliedrigen Säulen von einer Härte, die der des Diamants am nächsten ist, vom specifischen Gewicht 4,0, mannigfach gefärbt (Korund, Rubin, Sapphir, Diamantspath), auch körnig (Smirgel). Künstlich dargestellt bildet sie entweder ein weisses Pulver, oder schwach glänzende amorphe Stücke, die erst vor dem Sauerstoffgebläse schmelzen, in Wasser ganz unlöslich sind, durch Digestion mit starken Säuren sich um so schwieriger lösen, je stärker sie geglüht worden waren. Mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul benetzt und vor dem Löthrohr geglüht wird die Thonerde schön blau. Aus den Auflösungen der Thonerde in Säuren schlägt überschüssiges kohlen-saures Alkali unter Aufbrausen kleisteriges (etwas kohlen-saures Alkali festhaltendes) Thonerdehydrat nieder; überschüssiges Ammoniak bewirkt dasselbe, giebt aber einen ähnlich aussehenden Niederschlag, der ein basisches Thonerdesalz ist, wenn Schwefelsäure oder Phosphorsäure in der Auflösung vorhanden waren. Die genannten Fällungsmittel schlagen aber die Thonerde nicht nieder, wenn sich nichtflüchtige organische Substanzen in der Auflösung befinden, man muss alsdann diese durch Glühen zerstören, aus dem Rückstande die Thonerde mit Salzsäure ausziehen und nun fällen. Das Thonerdehydrat schrumpft beim Trocknen stark zusammen und hinterlässt spröde, eckige Stücke. Es löst sich in Säuren und kaustischen Alkalien leicht auf, giebt aber keine Verbindung mit Kohlensäure, wie denn überhaupt die Thonerde sich nur als schwache Basis erweist. Aus den alkalischen Lösungen kann man die Thonerde entweder durch Sättigen mit Salzsäure und Zufügen von überschüssigem Ammoniak oder unmittelbar durch Salmiak als Hydrat fällen. Letzteres hat eine besondere Neigung, gewisse organische Substanzen, namentlich Farbstoffe, der wässerigen Auflösung zu entziehen und sich dadurch zu färben, wesshalb Thonerdesalze unter den Beizmitteln der Färberei und Zeugdruckerei oben stehen und auch zur Darstellung derjenigen Pigmente, die man Lacke nennt, gebraucht werden. Reine Thonerde erhält man entweder durch Ausglühen des Thonerdehydrats, oder dadurch, dass man eisenfreie schwefelsaure Thonerde oder eisenfreien Alaun mit kohlen-saurem Natron vermengt, glüht und dann mit Wasser auskocht. Reines Thonerdehydrat stellt man aus denselben Materialien dar durch Füllen und Digestion mit überschüssigem kohlen-saurem Alkali, Auswaschen des unreinen Thonerdehydrats, Auflösen in Salzsäure, Füllen mit überschüssigem Ammoniak, Auswaschen und Trocknen.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Aluminiums sind theils in Wasser auflöslich, theils unlöslich; die erstern schmecken sauer-süsslich und zusammenziehend, und werden durch das Verhalten der Thonerde gegen Am-

moniak, Aetzkali und (insofern sie nicht in der Glühhitze schmelzbar sind) gegen salpetersaures Kobaltoxydul erkannt.

Schwefelsaure Thonerde,  $\ddot{A}\ddot{S}^3 + 18\ddot{H}$ , krystallisirt in perlmutterglänzenden, weichen Blättchen oder bildet eine krystallinisch-faserige Masse, ist in Wasser leicht auflöslich, von sauer-süßlich-herbem Geschmacke, wird durch Erhitzen zuerst wasserfrei und verliert bei starkem Glühen alle Schwefelsäure. Durch Digestion von Thonerdehydrat mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurer Thonerde entsteht wasserhaltige, gummiartig eintrocknende  $\frac{2}{3}$  schwefelsaure Thonerde,  $\ddot{A}\ddot{S}^2$ , die sich zwar in wenigem Wasser auflösen lässt, mit vielem Wasser aber, besonders beim Erhitzen, in neutrales Salz und in unlösliche  $\frac{1}{3}$  schwefelsaure Thonerde,  $\ddot{A}\ddot{S} + 9\ddot{H}$ , zerfällt. Letztere erhält man auch durch Fällung einer Auflösung des neutralen Salzes durch überschüssiges Ammoniak. Alle diese Salze und noch basischere findet man bisweilen als secundäre Erzeugnisse im Mineralreiche. — Man bereitet schwefelsaure Thonerde im Grossen aus gelinde gebranntem und pulverisirtem, möglichst eisenfreiem Thon durch Digestion mit Schwefelsäure in steinernen Pfannen, längeres Liegenlassen der abgedampften Masse, Auslaugen mit Wasser, Ausfällen des etwa vorhandenen Eisens durch Blutlaugensalz und so starkes Concentriren der Auflösung, dass sie beim Erkalten erstarrt. — Bildet einen Bestandtheil des Alauns und wird zur Bereitung der in der Baumwollenfärberei und Kattundruckerei benutzten essigsauen Thonerde gebraucht.

Schwefelsaure Kali-Thonerde (Kalialaun),  $\ddot{K}\ddot{S} + \ddot{A}\ddot{S}^3 + 24\ddot{H}$ , krystallisirt in farblosen Achtflächnern oder Würfeln, verwittert nur sehr schwach an der Oberfläche, schmeckt sauer-süßlich und zusammenziehend, reagirt schwach sauer und löst sich in 10 Gewichtstheilen luftwarmen und weniger als  $\frac{1}{3}$  siedenden Wassers auf. Beim Erhitzen schmilzt sie in ihrem Krystallwasser (45  $\frac{1}{2}$  pct.) und bildet mit 14  $\ddot{H}$  eine fadenziehende, beim Erstarren völlig glasartig aussehende amorphe Masse. Noch weiter erhitzt bläht sie sich sehr stark auf und verliert erst bei + 200° C. den letzten Rest ihres Wassergehaltes. Der gebrannte Alaun löst sich nur sehr langsam in Wasser wieder auf. In starker Glühhitze bleibt ein Gemenge von Thonerde und schwefelsaurem Kali zurück, und, wenn er mit Kohle gemengt war, von Thonerde, Kohle und Schwefelkalium, das sich an feuchter Luft von selbst entzündet (Alaunpyrophor). Durch Kochen von Alaunbrühe mit Thonerdehydrat lässt sich aller Alaun fallen, indem unlösliche  $\frac{1}{3}$  schwefelsaure Kali-Thonerde (unlöslicher Alaun),  $\ddot{K}\ddot{S} + 3\ddot{A}\ddot{S} + 9\ddot{H}$ , entsteht, die man auch durch Fällung einer Alaunlösung durch Ammoniak erhält. Versetzt man Alaunauflösung mit kohlen-saurem Alkali so lange, als noch beim Umrühren der anfänglich entstehende Niederschlag von unlöslichem Alaun sich wieder auflöst: so befindet sich in der Lösung  $\frac{2}{3}$  schwefelsaure Kali-Thonerde (neutraler Alaun). Durch Verdunstung giebt sie Würfelkrystalle des gewöhnlichen Salzes unter Abscheidung von unlöslichem Alaun; ebenso zersetzt sie sich durch Erhitzen oder Kälte, und zwar um so leichter, je vollständiger der gewöhnliche in neutralen Alaun verwandelt worden war. Ueberschüssiges kohlen-saures Kali oder Natron zerlegt bei längerer Digestion den unlöslichen Alaun vollständig, so dass Thonerdehydrat entsteht, das aber etwas kohlen-saures Alkali unauwaschbar festhält. — Der Kali-Alaun kommt bisweilen als secundäres Erzeugnis auf Alaunschiefer;

in Stein- und Braunkohlen und an thätigen Vulkanen vor. — Man gewinnt ihn, ausser den beim Ammoniakalaun anzuführenden Gewinnungsarten, aus dem Alaunstein, der durch Einwirkung von feuchten schwefelsauren Dämpfen und Luft auf Trachyt (kieselsaure Kali-Thonerde) entstanden zu sein scheint. Der Alaunstein enthält hin und wieder eine wasserhaltige schwefelsaure Kali-Thonerde, den Alunit, in Halbzweimalsechsfächern krystallisirt, der ein basischeres Salz ist, als der unlösliche Alaun. Durch gelindes Brennen giebt er Wasser ab und zersetzt sich in gewöhnlichen gebrannten Alaun und Thonerde, worauf Wasser mit Hinterlassung der letztern den erstern allmählig auflöst. Da hierbei zugleich aller vorhandene Eisenoxydgehalt durch die Thonerde abgeschieden wird: so erhält man einen völlig eisenfreien, mit Eisenoxyd enthaltender Thonerde gemengten Alaun. Der bei Tolfa im Kirchenstaate aus Alaunstein durch Rösten, Ablaugen und freiwilliges Verdampfen gewonnene eisenfreie Alaun ist daher mit einem in Wasser unlöslichen, aus Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd bestehenden röthlichen Pulver gemengt.

Schwefelsaure Ammoniumoxyd-Thonerde (Ammoniakalaun),  $\text{N}^{\text{H}^4}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}}^3 + 24\text{H}$ , krystallisirt in Achteffächern und ist überhaupt dem Kali-Alaun in jeder Beziehung ähnlich. Er enthält 49 pct. Wasser und hinterlässt bei starkem Glühen Thonerde. Der in seiner Auflösung durch Ammoniak entstehende Niederschlag ist, wie der aus mit Ammoniak neutralisirter beim Erhitzen sich abscheidende,  $\frac{1}{3}$  schwefelsaure Ammoniumoxydthonerde,  $\text{N}^{\text{H}^4}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{S}} + 9\text{H}$ . — Dieser Alaun ist auch in der Braunkohlenformation gefunden worden. Er ist jetzt der im Handel am häufigsten vorkommende.

Zur Fabrikation des Alauns, sowohl des Kali- als Ammoniakalauns, die man auch beide, da sie isomorphe Salze sind, mit einander gemischt krystallisiren lassen kann, werden Alaunschiefer, Alaunerde und erdige Braunkohlen auf besondern Alaunwerken, oder Thon in den chemischen Fabriken verwendet. Die zuerst genannten Mineralkörper enthalten hauptsächlich kieselsaure Thonerde, gemengt mit mehr oder weniger brennbaren Stoffen (Anthracit, Braunkohle) und fein zertheiltem Schwefelkies ( $\text{Fe}$ ). Alaunschiefer, als die härtere und schwieriger entzündliche Substanz, muss man mit Feuer rösten; erdige Braunkohle wird gewöhnlich nur angezündet und brennt dann weiter, Alaunerde aber bedarf meist nur einer längeren Berührung mit der feuchten Luft, um von selbst durchglüht zu werden. Diese Selbstentzündung wird durch das Schwefeleisen veranlasst, das bei der feinen Zertheilung in der lockern Erdmasse Sauerstoff und Wasser aufnimmt, wasserhaltiges schwefelsaures Eisenoxydul und Schwefelsäurehydrat bildet und dabei sich so stark erhitzt, dass dadurch grössere Massen im Innern bis zum dunkeln Glühen kommen. Beim Brennen des Alaunschiefers und der Braunkohle wird da, wo Luft Zutritt, der Schwefelkies entzündet und schweflige Säure und basisch-schwefelsaures Eisenoxyd erzeugt; die in der Masse sich verbreitende Hitze wirkt dann auf den übrigen Schwefelkies in der Art zersetzend, dass Schwefel ausgetrieben wird und Einfach-Schwefeleisen zurückbleibt, was allmählig durch Berührung der feuchten Luft in wasserhaltiges schwefelsaures Eisenoxydul übergeht. Sowohl die freie Schwefelsäure, als die schweflige Säure unter Zutritt des Sauerstoffs und Wasserdampfs der Luft und des Brennmaterials wirken auf die kieselsaure Thonerde, bilden wasserhaltige schwefelsaure Thonerde und freie Kieselsäure. Nachdem diese Prozesse durch

längeres Liegen der Materialien an der Luft vollendet sind, schreitet man zum Auslaugen in Bohlensämpfen mit doppeltem, mit Stroh gefülltem Bretterboden. Die Rohlauge, welche schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaure Kalkerde enthält, nimmt durch das Eisenoxydsalz eine braune Farbe an und setzt ein ockergelbes basisches schwefelsaures Eisenoxyd (Schmand) ab, indem das schwefelsaure Eisenoxydul diese Zersetzung durch Luftberührung erleidet. Sie wird bisweilen durch Gradiren concentrirt, gewöhnlich aber in Bleipfannen eingesotten so lange, bis möglichst aller Eisenvitriol die oben angegebene Zersetzung erlitten hat; dann lässt man sie in tiefe Gefässe ab, in denen sich der Schmand (basisch-schwefelsaures Eisenoxyd und Gyps) absetzt, schöpft sie, noch warm, in die sogenannten Mehlkästen über und setzt in diesen der Flüssigkeit eine concentrirte Auflösung von Chloralium, schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak zu. Ersteres Salz zersetzt sich mit dem vorhandenen schwefelsauren Eisenoxyd in Eisenchlorid und schwefelsaures Kali, die schwefelsauren alkalischen Salze verbinden sich aber mit der schwefelsauren Thonerde zu Alaun, der während des beständigen Umrührens beim Abkühlen sich in kleinen Krystallkörnchen (Alaunmehl) aussondert. Das Alaunmehl bringt man auf eine schiefe Waschbühne, auf der es mit kleinen Portionen Wasser von aller eisenhaltigen Mutterlauge befreit, dann in Kesseln heiss aufgelöst und in Wachsfässern zum Anschluss gebracht wird. Die schwefelsaures Eisenoxyd und Alaun enthaltende Mutterlauge des Alaunmehls zersetzt man vortheilhaft durch rohes kohlen-saures Ammoniak, wodurch man einen aus Eisenoxydhydrat und basisch-schwefelsaurer Kali- oder Ammoniak-Thonerde bestehenden Niederschlag und eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak erhält, die wieder zum Mehlmachen geeignet ist; den Niederschlag fügt man der Rohlauge zu, wodurch das basische Thonerdesalz Eisenoxydhydrat ausfällt und als schwefelsaure Thonerde in die Lauge geht. Aus dem Schmand erzeugt man durch Ausglühen rothe Farbe (rothen Ocker).

Thon wird in der Weise auf Alaun bearbeitet, dass man zuerst, wie oben angegeben, daraus eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde herstellt und dann mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak Alaunmehl niederschlägt; oder dadurch, dass man ihn mit Holz- oder Pottasche und Wasser gemengt zu kleinen Stücken formt, diese eine kurze Zeit rothglüht, dann zu Pulver mahlt, mit verdünnter Schwefelsäure mischt, dann heiss auslaugt und die Lösung anschiessen lässt.

Es giebt auch einen dem Kali- und Ammoniak-Alaun analog gemischten Natron-Alaun, aber da er einmal wegen seiner Leichtlöslichkeit sich nicht als Alaunmehl niederschlagen und dadurch von der eisenhaltigen Mutterlauge vollständig trennen lässt, und dann auch an der Luft durch Verwitterung ganz zerfällt: so ist es kein Gegenstand der Alaunfabrikation und des Handels.

Der Alaun wird in der Färberei, der Farbenbereitung, der Weissgerberei, der Leimsiederei und zu vielen andern untergeordneten Anwendungen benutzt.

Kieselsaure Thonerde macht in sehr verschiedenem Sättigungsverhältnisse, theils für sich, theils in Verbindung mit andern kiesel-sauren, schwefelsauren oder borsaurigen Salzen, Chlor-, Fluor- oder Schwefelmetallen die Mischung einer grossen Anzahl zum Theil sehr verbreiteter Mineralien aus. Unter diesen sind ihres häufigen Vorkommens wegen besonders wichtig:

Feldspath,  $K \text{ Si} + \text{Al Si}^2$ , zwei- und eingliedrig krystallisirend, auch

in spaltbaren und körnigen Massen, gewöhnlich von blasser Fleischfarbe, beinahe so hart wie Stahl, vom specifischen Gewichte 2,6, in starker Glühhitze zum amorphen farblosen oder weissen Glase schmelzend, unzersetzbar durch Säuren. Bildet den Hauptgemengtheil des Granits, Gneisses, Syenits und Feldsteinporphyrs, wird aus erstem durch Ausschlagen von dem damit gemengten Quarz getrennt und zur Porzellanfabrikation verbraucht.

Albit,  $\text{Na Si} + \text{Al Si}^3$ , eingliedrig krystallisirend, aber in seinen Formen dem vorigen so ähnlich, dass er damit für isomorph gelten kann; ausserdem in spaltbaren und körnigen Massen, meist von weisser Farbe, in den übrigen Eigenschaften mit dem Feldspath übereinstimmend. Bildet den Hauptgemengtheil des Albitgranits; mit Feldspath zusammenkrystallisirt den Hauptgemengtheil des Trachyts, der trachytischen Laven und des Diorits, und dient in China ebenso zur Porzellanfabrikation, wie bei uns der Feldspath.

Diese Mineralien erleiden durch lange fortdauernde Berührung des Wassers eine langsam vorwärtsschreitende Umänderung (Verwitterung), die in der Fortführung des kiesel-sauren Kalis und eines Theils der Kieselsäure des Thonerdetrisilicats besteht und hinterlassen endlich eine schneeweisse, poröse, beim Fingerdruck zerfallende Masse, bisweilen noch in der Form der Krystalle des Feldspaths oder Albits, den Kaolin oder die Porzellanerde,  $\text{Al}^3\text{Si}^4 + 6\text{H}$ , welche mit Wasser durchfeuchtet eine bildsame Substanz darstellt, die in mässiger Glühhitze Wasser verliert, in starker sich hart brennt, aber auch in der stärksten nicht schmilzt. Sie wird zur Fabrikation des Porzellans angewendet. Etwas ärmer an Thonerde und reicher an Kieselsäure ist die durch Verwitterung des Feldsteinporphyrs (der ein inniges Gemenge von Feldspath und Quarz ist) entstandene Porzellanerde. Sie ist weniger plastisch als jene, wird aber zu demselben Zwecke benutzt. Aus ihrer ursprünglichen Fundstätte durch Wasser fortgeschlämmt und dabei mit freier Kieselsäure und kleinen Mengen kiesel-sauren Kalis und Natrons, kohlen-saurer Kalk- und Bittererde, Eisen- und Manganoxhydrodrats, Sand u. s. w. innig gemengt, erzeugt sie die verschiedenen Arten des Thons, der nach seinen Beimengungen und dem Grade seiner Reinheit Porzellanthon, Pfeifenthon, Töpferthon, Ziegelthon und Lehm genannt wird. Die erstern der genannten Thonarten enthalten nur geringe Mengen kohlen-saurer Kalk- und Bittererde und kiesel-sauren Alkalis; die letztern mehr davon und kleinere und grössere Mengen Eisen- und Manganoxhydrodrats; der Lehm ist an kohlen-saurer Kalkerde und Eisenoxhydrodrat am reichsten. Eingemengte Kieselsäure, Sand und andere Mineralien machen die Thone weniger bildsam oder mager. Wird der mit Wasser zusammengeknetete Thon der Luft ausgesetzt: so verdunstet ein grosser Theil des Wassers und die Masse gewinnt dadurch eine gewisse Festigkeit (wird wasserhart), weicht aber im Wasser wieder auf und erlangt die Knetbarkeit (Plasticität) wieder. Lufttrockner Thon giebt an verdünnte Säuren nur Alkalien, Kalk- und Bittererde, Eisen- und Manganoxyd ab; durch Erhitzung mit Schwefelsäure wird er unter Abscheidung der Kieselsäure zersetzt und schwefelsaure Thonerde gebildet. Durch mässiges Erhitzen verliert der lufttrockene Thon seinen Wassergehalt und ist dann wegen der Porosität zur Zersetzung durch Schwefelsäure noch geeigneter; in der Glühhitze brennt er sich unter geringer Volumverminderung (Schwinden) hart, behält einen erdigen, matten Bruch, und bleibt so porös, dass er Wasser einsaugt; in starker Glühhitze schwindet er beträchtlich, indem sein Gehalt an Alkali,



Kalk- und Bittererde und Eisenoxyd mit der kiesel-sauren Thonerde sich vereinigt und dadurch eine Sinterung der Masse bewirkt, die nun einen muschligen, schimmernden Bruch erhält und wasser-dicht wird. Bei einem hohen Gehalte an jenen starken Basen kann sogar Schmelzung erfolgen; es entsteht dann Schlacke (Lehm). Der Eisen- und Mangan- oxyd-gehalt der Thone bestimmt die Farbe, die sie beim Brennen annehmen; eisen- und manganfreie Thone brennen sich in mässiger Glühhitze weiss, in starker aber, wenn sie sintern, hellgrau; geringere oder grössere Mengen von Eisen- und Mangan- oxyd erkennt man am Gelb- oder Rothwerden in mässiger Glühhitze, und an dunkelgrauer oder brauner Farbe der gesinterten Masse.

Die verschiedenen Thonarten werden zur Fabrikation der Thonwaaren benutzt, wozu man Ziegel, Töpferwaare, Steingut, Steinwaare und Porzellan rechnen kann.

Die Ziegel (Mauer- und Dachsteine) werden entweder aus rohem Lehm oder Thon oder aus geschlämmtem Thon verfertigt, das Material mit Sand auf der Thonmühle gemengt, in einfachen Formen aus freier Hand geformt, an der Luft getrocknet und im offenen oder bedeckten Brennofen bei geringerer oder stärkerer Hitze gebrannt.

Die Töpferwaare wird aus geschlämmtem Thon auf der Töpferscheibe aus freier Hand geformt, lufttrocken mit der aus Wasser, gemahlener Bleiglätte oder Bleiglanz und Sand oder Thon bestehenden Glasur begossen und in einem Brande im Töpferofen fertig gemacht. — Eine feinere Töpferwaare ist die zu weissen Geschirren oder Stubenöfen gebrauchte Fayence, zu der man einen bessern, sich nur gelblich brennenden Thon nimmt, der in Gypsformen geformt wird, zum ersten Male ein starkes Feuer erhält, dann mit einem dicken Glasurüberzuge (Email, aus Sand, Bleioxydul und Zinnsäure zusammengeschmolzen und mit Wasser gemahlen) versehen, bei mässiger Hitze fertig gebrannt wird. — Töpferwaare hat eine wasseransaugende, im Bruche erdige und matte, weissgelblich gefärbte Masse, welche nur durch einen Glasurüberzug wasser-dicht gemacht wird; letzterer ist bei der gewöhnlichen Töpferwaare entweder durchsichtig oder durch einen Zusatz von eisen- und mangan- oxyd- haltigem Thon undurchsichtig rothbraun, bei der Fayence aber durch den Zinnsäuregehalt weiss und undurchsichtig.

Das Steingut wird aus einer Masse gearbeitet, die man aus eisenfreiem Thon und gemahlenem und geschlämmtem Quarzsand durch Untereinanderschlännen und Abdampfen bereitet, auf der Drehscheibe im Rohen und dann in Gypsformen fertig formt, lufttrocken in dem untern Theile des glockenförmig gestalteten Brennofens, durch feuerfeste Thoncyliner vor Flugasche geschützt, auf drei Thonkeilen hängend oder auf Thonplatten stehend, in stärkster Hitze brennt, dann mit der aus Mennige, eisenfreiem Sand, weissem Thon und Wasser bestehenden Glasur bespült und zuletzt in besonderen Oefen oder in der obersten Etage des gewöhnlichen Brennofens in inwendig glasirten Cylindern bei gelinder Glühhitze gaar brennt. Das Bedrucken des Steinguts wird auf dem unglasirten Geschirr durch Abklatschen ungeleimten, nassen, mit frischer Farbe bedruckten Papiers und Abziehen des letztern vorgenommen; die zum Einreiben der gravirten Kupferplatten dienenden Farben bestehen aus verharztem Terpentinöl, das mit solchen Metalloxyden zusammengerieben wird, die in der Glasur sich entweder gar nicht oder doch nur an den Rändern auflösen. Nachher wird die Glasur übergespült und Farbe und Glasur zusammen eingebrannt. Die Masse

des Steinguts ist, wie die der Töpferwaare und Fayence, wasseransaugend, matt und erdig, aber weiss und weit fester als jene; die Glasur, durch welche sie erst wasserdicht wird, ist ein vollkommen durchsichtiges, farbloses Bleiglas.

Schmelztiegel werden, je nach ihrem Gebrauche, aus sehr verschiedenen Massen dargestellt. Die hessischen Schmelztiegel, welche keinen Temperaturwechsel vertragen, aber sehr feuerfest sind und gewöhnlich nur zu einer Operation dienen, bestehen aus einem Gemenge von kalkfreiem Thon und Sand, das in starker Hitze gebrannt wird. Schmelztiegel, welche zu Metallschmelzungen gebraucht und daher aus dem Ofen gehoben und wieder hineingesetzt werden, müssen poröser sein und werden daher aus sehr feuerfestem Thon und Kohlenpulver (Graphit, Koke, Holzkohle) verfertigt.

Die Steinwaare ist eine Masse, die durch ihre vollkommene Wasserdichtigkeit sich von den vorausgehenden Thonwaaren unterscheidet.

Ordinäre Steinwaare oder Steinzeug benutzt man zu Näpfen, Reibesatten, Salbentöpfchen, Mineralwasser- und Säurekruken, Standgefässen, Buttertöpfen, Wasserleitungsröhren, chemischen Geräthen und überhaupt solchen Anwendungen, wo die weiche, leicht rissig werdende und angreifbare Glasur der Töpferwaare hinderlich sein würde, und auch eine grössere Festigkeit und Haltbarkeit der Masse verlangt wird. Man wendet hierzu entweder einen Thon an, der von Natur einen geringen Gehalt von Alkalien, Kalkerde und Eisenoxyd hat, um in starker Hitze zu sintern, oder versetzt denselben entweder mit Sand, oder mit feldspathhaltigen Gesteinen, z. B. halbverwittertem Porphyr. Die Verarbeitung geschieht wie bei der Töpferwaare, nur muss beim Formen auf ein bedeutend stärkeres Schwinden beim Brennen gerechnet werden; aber der Brand wird in weit höherer Temperatur vorgenommen. Durch Löcher, die in der Ofendecke angebracht sind, streut man Kochsalz in den glühenden Ofen, das mit seinem Dampf die äussere und innere Oberfläche der Geschirre berührt und unter Mitwirkung des Wasserdampfs des Brennmaterials schmelzbare kieselsaure Natron-Thonerde und Chlorwasserstoffgas erzeugt. Erstere bildet nicht nur die Glasur des Geschirrs, sondern dringt auch bis auf eine gewisse Tiefe in die Masse, was man durch die Verschiedenheit der Färbung auf dem Bruche erkennen kann.

Die feine Steinwaare wird aus einer gemengten Masse fabricirt, deren Gemengtheile weisser Thon, geschlammter Quarz, Feldspath, Schwepspath, Gyps und färbende Metalloxyde wie Eisenoxyd, Braunstein, Hammer Schlag, Kupferasche u. a. m. sind. Das Formen geschieht wie beim Steingut, das Brennen in niedrigen Thoncyllindern (Kapseln), die man in dem Ofen übereinander stellt und inwendig mit einem Brei von alkalischen Salzen (Pottasche, Soda, Kochsalz) austreicht, durch deren Verdampfung in der Hitze sich ein dünner Glasuranflug auf den Geschirren bildet.

Ordinäre und feine Steinwaare ist undurchsichtig, im Bruche schimmernd und oft so hart, dass sie am Stahl Funken giebt.

Das Porzellan hat eine gemengte Masse, die aus Porzellanerde, weissem Thon, bisweilen mit einem Zusatze von gemahlenem Quarzsand, als unschmelzbaren, und Feldspath, gebrannten Knochen oder Glasfritte als schmelzbaren oder die Sinterung befördernden Materialien gemischt wird. Je nach der Qualität und Quantität dieser Gemengtheile wird das Porzellan mehr oder minder hart, mehr oder minder strengflüssig, mehr oder minder durchscheinend; seine Masse ist stets weiss, wasserdicht auch ohne Glasur (Biscuit), im

Brüche schimmernd; die Porzellanmasse ist ein durchsichtiges, bei hartem Porzellan bleifreies, bei weichem bleihaltiges Glas.

Die harten und groben Materialien der Porzellanmasse (Feldspath, Sand, Knochen, Glasfritte) werden durch Stampfen oder Quetschwerke zerkleinert, auf Massenthühen mit Wasser gemahlen, und dann ebenso sorgfältig wie die erdigen Materialien geschlämmt und in dem passenden Verhältnisse gemengt; durch längeres Verweilen unter Wasser werden unter Gasentwicklung organische Einmengungen zerstört, welche die Plasticität beeinträchtigen; dann wird die Masse entweder durch Abdampfen oder Pressen vom überschüssigen Wasser befreit und vor Austrocknung geschützt längere Zeit liegen gelassen, wodurch sie bildsamer wird. Die Verarbeitung wird wie die des Steinguts vorgenommen; hartes Porzellan brennt man in Kapseln zuerst in der obern Etage des Porzellanofens (Verglühen), weiches dagegen wird in der untern Etage zuerst dem Scharffeuer ausgesetzt. Die Glasur des harten Porzellans besteht entweder aus gemahlenem und geschlämmttem Sand, Biscuitscherben und Gyps, oder nur aus Feldspath; sie wird, mit Wasser angerührt, durch Eintauchen des verglühten Geschirrs aufgetragen, und letzteres darauf durch den Glattbrand in der unteren Ofenetape vollendet. Die Glasur des weichen Porzellans, die aus Sand, Mennige und Soda, oder aus Sand, Feldspath, Mennige und Borax besteht, wird Übergespült und dann in der schwächern Hitze der obern Ofenetape eingebrannt.

Die Verzierung des Porzellans geschieht durch Bedrucken oder Bemalen entweder unter oder über der Glasur. Unter der Glasur sind nur solche Metallverbindungen anwendbar, welche die Hitze des Scharffeuers aushalten und sich nicht oder höchstens an den Rändern in der darüber schmelzenden Glasur auflösen; es sind dies nur wenige Metalloxyde, wie Uranoxydoxydul, Chromoxyd und Kobaltoxydul. Malerei, Vergoldung und Versilberung werden auf der Glasur angebracht. Die Farben, nur Metallpräparate, werden mit leicht schmelzbaren, bleihaltigen Gläsern und verharztem Terpentinöl (Zachöl) zusammengerieben, mit dem Pinsel aufgetragen und in Muffeln bei Rothglühhitze eingebrannt. Aehnlich verfährt man bei der Vergoldung (Versilberung), die entweder mit etwas Wismuthoxyd versetztes Goldpulver ist, das nach dem Einbrennen mit dem Blutstein polirt werden muss (Polirgold), oder sogenannte Glanzvergoldung, d. h. eine aus Goldoxyd und flüchtigem Oel gemengte Farbe, die in der Muffel auf glasiertem Porzellan eine glänzende und auf Biscuit eine matte, sehr dünne Goldschicht hinterlässt.

Lasurstein ist ein körniges, blaues, meist mit Kalkspath durchwachsenes und mit eingesprengetem Schwefelkieis versehenes Mineral, das hauptsächlich aus kieselsaurer Natron-Thonerde mit etwas schwefelsaurem Natron besteht, wahrscheinlich durch Schwefeleisen gefärbt ist und in Sibirien und der kleinen Bucharei vorkommt. Aus ihm bereitete man sonst eine kostbare blaue Malerfarbe, den Ultramarin, dadurch, dass man den Stein glühte, in Wasser ablöschte, dann gepulvert mit einer Mischung von Harz, Wachs und Leinöl zusammenschmolz und nun unter warmem Wasser so lange knetete, als noch blaue Farbetheilchen, die man sammelte, herausgespült wurden. Die Farbe kann Hitze und Kochen mit alkalischen Lösungen aushalten, durch Säuren aber, welche Schwefelwasserstoffgas entwickeln, wird sie zerstört. Sie ist gänzlich durch den künstlichen Ultramarin verdrängt worden, dessen Fabrication noch ein Geheimniss ist. Sie soll etwa auf folgende Art vorgenommen

werden. Zuerst bereitet man eine Auflösung von Schwefelnatrium, in der man Schwefel auflöst, dann rührt man Porzellanerde und etwas schwefelsaures Eisenoxydul hinein und dampft die Masse zur Trockniss. Das gepulverte, gelblich-grüne Gemenge erhitzt man in einer Muffel unter beständigem Umrühren, wodurch es zuerst leberbraun, dann grün und zuletzt blau wird. Hierauf werden überschüssiges Schwefelnatrium, schwefelsaures Natron und Thonerdenatron durch Wasser ausgewaschen, die zurückbleibende Masse getrocknet und noch einmal in der Muffel geglüht, bis eine Probe nach dem Erkalten die richtige blaue Farbe zeigt. — Der künstliche Ultramarin enthält die Bestandtheile des natürlichen in einem etwas andern Verhältnisse, widersteht aber chemischen Einflüssen in gleicher Weise, wie dieser, und ist eine häufig benutzte Wasser-, Oel-, Lack- und Kalkfarbe.

### Das Beryllium. Be. 87,12.

Vorkommen. Das Beryllium findet sich in seinem Oxyde, der Beryllerde, in einigen seltenen Mineralien, unter denen der Beryll (Smaragd) oder die kieselsaure Thonerde-Beryllerde, das häufigste ist.

Eigenschaften. Das Beryllium ist ein dunkelgraues, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver, das sehr strengflüssig, an der Luft und im Wasser beständig ist, und beim Erhitzen an der Luft mit lebhaftem Erglühen zu Beryllerde verbrennt. Es wird durch Erhitzen des Chlorberylliums mit Kalium und Auswaschen des Chlorkaliums durch Wasser dargestellt.

#### Verbindung des Berylliums mit dem Sauerstoffe.

Die Beryllerde,  $\text{Be}$ , krystallisirt in sechsgliedrigen, dem Korund (Thonerde) isomorphen Krystallen vom specifischen Gewichte 3,0, wenn man Kieselsäure, Beryllerde und überschüssiges kohlen-saures Natron einer mehrtägigen Glühhitze aussetzt, und bildet gewöhnlich ein geschmackloses, weisses lockeres Pulver, als Beryllerdehydrat  $\text{HBe}$ , eine kleisterige Masse, die durch Trocknen zu Pulver zerfällt und durch Glühen das Wasser verliert, sich in Säuren und kaustischen Alkalien auflöst und aus letztern Auflösungen in verdünntem Zustande durch Kochen vollständig gefällt, aus sauren Auflösungen durch Ammoniak niedergeschlagen und dann durch eine kalte Lösung von kohlen-saurem Ammoniak leicht gelöst wird, aus der sich beim Kochen basisch-kohlen-saure Beryllerde als leichtes Pulver niederschlägt.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze der Beryllerde sind meist in Wasser auflöslich, von süßem und herbem Geschmack, röthen Lackmuspapier und unterscheiden sich von den Thonerdesalzen, womit sie sonst die grösste Aehnlichkeit haben durch ihr Verhalten gegen kaustisches Alkali beim Kochen und gegen kohlen-saures Ammoniak, auch geben sie mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun.

Man stellt die Beryllerde und ihre Verbindungen aus dem Beryll dar, der  $\text{Be Si}^3 + 2\text{Al Si}^3$  ist und durch Schmelzung mit kohlen-saurem Alkali zersetzt wird, worauf man mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne abdampft, mit Wasser auszieht, mit Ammoniak fällt, die Beryllerde durch kohlen-saures Ammoniak von der Thonerde trennt und durch Kochen niederschlägt.

## Das Yttrium. Y. Das Terbium. Tb. Das Erbium. E.

Vorkommen. Diese drei Metalle, die einander stets begleiten und die man bis jetzt noch nicht von einander trennen kann, finden sich als Oxyde in mehreren, sehr seltenen Mineralien, worunter der Gadolinit, hauptsächlich kiesel-saures Salz der drei Erden, noch das häufigste ist.

Eigenschaften. Das Gemenge der drei Metalle ist ein schwarzgraues, metallisch-schimmerndes Pulver, das wie Beryllium dargestellt wird.

Verbindungen des Yttriums, Terbiums und Erbiums mit dem Sauerstoffe.

Die Yttererde, Y, ist bis jetzt von der Terbin- und Erbinerde noch nicht vollständig getrennt worden, wesshalb man die Eigenschaften einer jeden der drei Erden nur sehr ungenügend kennt. Die Yttererde ist ein weisses, geschmackloses und in Wasser unauflösliches Pulver, bildet ein voluminöses Hydrat, das aus der Luft Kohlensäure anzieht, löst sich selbst nach dem Glühen leicht in Säuren auf, wird daraus durch kaustische Alkalien und Ammoniak vollständig gefällt, giebt aus nicht zu sauren Auflösungen mit Oxalsäure einen Niederschlag von oxalsaurer Yttererde, und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali allmählig einen Niederschlag von schwefelsaurer Kali-Yttererde, der in überschüssigem schwefelsaurem Kali löslich ist. Die Salze der Yttererde sind farblos, das schwefelsaure verwittert noch nicht bei  $+80^{\circ}\text{C}$ .

Die Terbinerde, Tb, ist wahrscheinlich weiss, gewöhnlich aber durch einen Gehalt von Erbinerde gelblich; sie ist eine schwächere Basis, als Yttererde und wird daher vor ihr durch Ammoniak gefällt; ihre Salze sind blausamethystfarben, das schwefelsaure Salz verwittert schon bei  $+50^{\circ}\text{C}$ .

Die Erbinerde, E, ist dunkelgelb, in Wasserstoffgas erhitzt weiss, eine noch schwächere Basis als Terbinerde, wesshalb sie vor den beiden andern aus ihren Auflösungen gefällt wird. Ihre Salze sind meist farblos, bisweilen röthlich. Das schwefelsaure Salz verwittert noch nicht bei  $+80^{\circ}\text{C}$ .

Der Gadolinit, aus dem diese Erden gewöhnlich dargestellt werden, wird mit Königswasser zersetzt.

## Das Zirkonium. Zr. Das Norium. No.

Vorkommen. Das Zirkonium und das Norium, welche in ihren Oxyden, der Zirkon- und der Norerde, ebenso mit einander vorkommen, wie die vorigen drei Erden, findet sich in mehreren seltenen Mineralien, unter denen das kiesel-saure Salz, der Zirkon, am häufigsten ist.

Eigenschaften. Das Gemenge beider, bis jetzt noch nicht von einander getrennter Metalle ist ein schwarzes Pulver, das unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt und beim Erhitzen an der Luft zu einem Gemenge beider Erden verbrennt. Man erhält es durch Erhitzen von noriumhaltigem Fluorkalium-zirkonium mit Kalium.

Verbindungen des Zirkoniums und Noriums mit dem Sauerstoffe.

Die Zirkonerde,  $\text{Zr}^2\text{O}^3$ , ist ein weisses, geschmackloses und in Wasser unlösliches, hartes und unerschmelzbares Pulver, das nach dem Glühen nur durch längere Digestion mit Schwefelsäure sich in Wasser lösen lässt. Wird aus

sauren Auflösungen durch kaustische Alkalien und Ammoniak als voluminöses Zirkonerdehydrat gefällt, das beim Trocknen gummiartig wird und sich dann in Säuren schwerer auflöst. Oxalsäure schlägt oxalsaure Zirkonerde und schwefelsaures Kali schwefelsaure Kali-Zirkonerde nieder, welche beim Fallen aus kohender Auflösung in Wasser fast unlöslich ist.

Die Norerde,  $\text{N}_\circ$ , welche mit der Zirkonerde in den meisten Eigenschaften übereinstimmt, unterscheidet sich davon, dass sie durch schwefelsaures Kali nicht gefällt wird, und dass ihr oxalsaures Salz leichter auflöslich ist.

Den Zirkon, aus dem man die Verbindungen dieser Metalle darstellt, zersetzt man im geschlämmten Zustande durch Schmelzen mit  $\frac{1}{3}$  kohlensauren Natrons, wodurch kieselsaures und Zirkon- und Norerde-Natron gebildet werden.

### Das Thorium. Th. 743,86.

Vorkommen. Das Thorium findet sich als Thorerde in einigen sehr seltenen Mineralien, worunter der Thorit hauptsächlich kieselsaure Thorerde ist.

Eigenschaften. Das Thorium ist ein schweres, graues Pulver, das unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt und durch Erhitzen von Chlorthorium mit Kalium erhalten wird.

Verbindung des Thoriums mit dem Sauerstoffe.

Die Thorerde,  $\text{Th}$ , bildet ein weisses, sehr schweres Pulver, das im geglühten Zustande nur durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure löslich ist, auch durch Glühen mit kohlensauren Alkalien in andern Säuren nicht löslich wird. Als Hydrat ist sie gallertartig und in Säuren sehr leicht löslich, getrocknet sieht sie gummiartig aus und wird schwerer löslich. Aus ihren Auflösungen wird sie durch kaustische Alkalien und Ammoniak gefällt, ebenso durch Oxalsäure als oxalsaures Salz und durch schwefelsaures Kali als schwefelsaure Kali-Thorerde, die in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Der Thorit, aus dem man die Thorerde darstellt, wird durch Erwärmen mit Salzsäure zersetzt.

## B. Die Schwermetalle.

Von den zu dieser Abtheilung gehörenden Metallen findet sich mehr als der dritte Theil gediegen im Mineralreiche, die meisten kommen ausserdem als Oxyde, Sauerstoff- und Haloidsalze, Schwefel- und Selenmetalle oder in natürlichen Metalllegirungen vor.

Mit Ausnahme des Quecksilbers sind sie alle fest, viele davon sind schmelzbar, einige auch flüchtig; ihre Farbe ist weiss, grau, gelb und roth.

Gegen Wasser verhalten sie sich sehr verschieden. Einige wenige zersetzen schon das flüssige Wasser in höherer Temperatur, andere zersetzen den Wasserdampf im Glühen, und noch andere auch dann nicht. Viele werden durch Schwefelwasserstoffgas oder durch alkalische Schwefelmetalle gefällt, ein Theil auch durch letztere als Schwefelsalze gelöst. Die Oxyde der Schwermetalle sind theils Basen, theils Säuren.

Man kann sie abtheilen in solche Metalle, welche in Gegenwart stärkerer Säuren das Wasser zersetzen, und solche, die unter diesem Umstande nicht darauf wirken. Zu ersterer Unterabtheilung gehören: Lanthan, Didym, Cer,

Mangan, Eisen, Uran, Chrom, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium und Zinn. Die Metalle der zweiten Unterabtheilung geben bei der unmittelbaren oder mittelbaren Oxydation entweder Basen oder Säuren. Die Basen gebenden Metalle sind: Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin und Gold; die Säuren gebenden: Osmium, Titan, Tantal, Niobium, Pelopium, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Antimon, Arsenik und Tellur.

### 1. Wasserzersetzende Schwermetalle.

Sie werden, mit Ausnahme des Cadmiums und Zinns, sämmtlich nicht aus einer mit einer stärkern Säure angesäuerten Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen.

Das Lanthan. La. 588,00. Das Didym. D. 620,00. Das Cer. C. 590,80.

Vorkommen. Diese drei Metalle, welche immer zusammen vorkommen, finden sich stets nur in seltenen Mineralien, unter denen das häufigste, der Cerit oder wasserhaltiges kieselsaures Ceroydul, Lanthanoxyd und Didymoxyd, das durch Königswasser zersetzbar ist, gewöhnlich zur Darstellung der Verbindungen dieser Metalle benutzt wird.

Eigenschaften. Da bis jetzt die vollständige Scheidung dieser drei Metalle von einander noch nicht gelungen ist, so kennt man sie noch nicht im Zustande der Reinheit und ihre oben angegebenen Mischungsgewichte können daher auch nur als Annäherungen gelten. Das Lanthan ist ein dunkelbleigraues, weiches Pulver, das in kaltem Wasser nur langsam, in heissem heftig Wasserstoffgas entwickelt und Lanthanoxydhydrat bildet; das Didym kennt man noch gar nicht als Metall und das Cer ist ein dunkelrothbraunes Pulver, das durch den Polirstahl grau und schwach metallglänzend wird, in kaltem Wasser sehr schwach, in heissem schnell Wasserstoffgas entwickelt und Ceroyduloxydhydrat erzeugt. Man erhält die Metalle durch Erhitzen der Chlormetalle mit Kalium.

Verbindungen des Lanthans, Didyms und Cers mit dem Sauerstoffe.

Das Lanthanoxyd, La, ist weiss, giebt mit Wasser schleimiges Hydrat und bläut Lakmuspapier; beide lösen sich leicht in verdünnten Säuren und in kochender Salmiaklösung unter Ammoniakentwicklung auf; Kali und Ammoniak fallen aus den Lösungen Hydrat, Oxalsäure oxalsaures Salz, und schwefelsaures Kali schwefelsaures Kali-Lanthanoxyd, das im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Das schwefelsaure Salz ist in eiskaltem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erwärmen krystallinisch aus. Die Salze desselben sind farblos.

Das Didymoxyd, D, ist braun, löst sich leicht in Säuren, wird durch Kali und Ammoniak als violettes Hydrat gefällt, das schnell Kohlensäure anzieht, giebt mit schwefelsaurem Kali das unlösliche Doppelsalz und hat amethystfarbene Salze. Das schwefelsaure Salz ist in wärmerem Wasser leichter löslich, als das entsprechende Lanthansalz.

Das Ceroydul, Ce, ist als Hydrat farblos, wird aber an der Luft schnell gelb, indem es sich in Oxyduloxydhydrat verwandelt, durch Glühen

aber rothgelb, indem es sich höher oxydirt. Das Oxydul wird durch Säuren leicht aufgelöst, durch Kali und Ammoniak als Oxydulhydrat, durch Oxalsäure als oxalsaures Salz, durch schwefelsaures Kali als weisses schwefelsaures Kali-Ceroxydul, durch kohlenensaures Ammoniak als kohlenensaures Ceroxydul gefällt, und durch unterchlorigsaures Alkali in gelbes Oxyduloxydhydrat verwandelt (worauf die Trennung von Lanthan und Didym beruht). Die Salze des Ceroxyduls sind farblos oder weiss.

Das Ceroxyd,  $\ddot{C}e$ , ist rothgelb, nur in warmer concentrirter Schwefelsäure löslich, in reinem Zustande (frei von Lanthan- und Didymoxyd) unlöslich in Salzsäure, aber leicht löslich als Chlorür, wenn letztere mit Alkohol gemischt wird, als Hydrat gelb, und löslich unter Chlorentwicklung in Salzsäure als Cerchlorür; es wird von Kali und Ammoniak als Hydrat, von schwefelsaurem Kali als gelbes schwefelsaures Kali-Ceroxyd gefällt, von kohlensaurem Ammoniak aber aufgelöst. Seine Salze sind gelb oder rothgelb.

### Das Mangan. *Manganium*. Mn. 344,68.

Vorkommen. Das Mangan findet sich am häufigsten in verschiedenen seiner Oxyde, seltener in Salzen, deren Basis Manganoxydul ist, und am seltensten als Schwefelmangan. Als untergeordneter Bestandtheil kommt es in sehr vielen Mineralien vor, gewöhnlich als Begleiter des Eisens.

Eigenschaften. Das Mangan (kohlehaltig) ist graulichweiss, feinkörnig und schwach metallglänzend im Bruch, weicher als Gusseisen, spröde, vom specifischen Gewichte 8, sehr strengflüssig. An der Luft und im Wasser (unter Entwicklung übelriechenden Wasserstoffgases) zerfällt es zu einem schwarzen Pulver. In verdünnten Säuren löst es sich als Oxydul und giebt dabei ebenfalls Wasserstoffgas oder Stickstoffoxyd (Salpetersäure). — Man erhält es durch Reduction eines mit Kienruss und Oel gemengten Manganoxys in der heftigsten Weissgluth.

Verbindungen des Mangans mit dem Sauerstoffe. Man kennt 5 Oxyde des Mangans: das Manganoxydul, das Manganoxyd, das Mangan-superoxyd, die Mangansäure und die Uebermangansäure.

1. Das Manganoxydul,  $\ddot{M}n$ , ist ein grünes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft zu braunem Manganoxyduloxyd verglimmt; als Hydrat ist es weiss, verwandelt sich aber durch Luftberührung schnell in dunkelbraunes Oxydhydrat. Löst sich in Salzsäure ohne Chlorentwicklung und ist die Basis der Mangansalze, welche entweder farblos oder blassrosenroth sind und sich an der Luft nicht höher oxydiren. Es färbt die Glasflüsse nicht. — Man erhält es durch starkes Glühen eines Manganoxys oder des kohlen-sauren Manganoxyduls in Wasserstoffgas.

Das Manganoxyduloxyd,  $\ddot{M}n\ddot{M}n$ , findet sich als Mineral (Hausmannit) in schwarzen Quadratachtflächern von braunem Strich, und ist künstlich dargestellt ein braunes Pulver, das durch heftiges Glühen des Oxyduls an der Luft oder des Superoxyds erhalten wird. Es löst sich unter schwacher Chlorentwicklung in Salzsäure und färbt Glasflüsse amethystfarben.

2. Das Manganoxyd,  $\ddot{M}n$ , kommt als Mineral (Braunit) in kleinen schwarzen Quadratachtflächern mit braunem Strich vor, und ist künstlich dargestellt ein schwarzes Pulver. Es löst sich in Salzsäure mit brauner, in



Schwefelsäure mit granatrother Farbe, wird aber in diesen Auflösungen durch Erhitzen unter Chlor- oder Sauerstoffgasentwicklung leicht reducirt.

Das Manganoxydhydrat,  $\frac{1}{2} \text{Mn}$ , findet sich als Mineral (Manganit) in schwarzen zweigliedrigen Säulen von braunem Strich. Künstlich erzeugt ist es ein dunkelbraunes Pulver, das beim Erhitzen Wasser giebt und aus Manganoxydulhydrat durch Luftberührung entsteht.

3. Das Mangansuperoxyd,  $\text{Mn}$ , findet sich im Mineralreich selten in dunkelstahlgrauen, sehr harten, zweigliedrigen Säulen (Polianit), gewöhnlich als weiche strahlige oder faserige Massen (Pyrolusit), oft noch in der Form des Manganits, auch als bläulichschwarze, sehr harte, traubige, tropfsteinartige und amorphe Massen (Psilomelan), welche aber noch Manganoxydul, Kali, Baryterde und Wasser enthalten. Das Mangansuperoxyd giebt zerrieben ein schwarzes Pulver, das durch Glühen den dritten Theil und durch Erhitzen mit Schwefelsäure die Hälfte seines Sauerstoffs verliert, und mit Salzsäure erwärmt reichlich Chlor entwickelt. Es wird daher zur Sauerstoff- und Chlordarstellung benutzt und findet als braunschwarzer Farbestoff von Glasuren, als Oxydationsmittel in der Glasbereitung und als Chlormaterial in den chemischen Fabriken eine häufige Anwendung. Unter dem Namen Braunstein kommen Gemenge von verschiedenen, oben genannten Manganfossilien im Handel vor, deren Tauglichkeit zur Chlordarstellung sich nach ihrem Gehalte an Mangansuperoxyd richtet. Man prüft die Güte des Braunsteins entweder durch eine Gewichts- oder genauer durch eine volumetrische Analyse. Erstere beruht auf dem Umstande, dass Braunstein in Gegenwart von Schwefelsäure Oxalsäure in Kohlensäure verwandelt, und 298 Gewichtstheile reines Mangansuperoxyd gerade 300 Gewichtstheile Kohlensäure erzeugen. Man wendet zu dieser Analyse den S. 161 beschriebenen Apparat an, bringt 2,98 Gramme feingeriebenen Braunsteins mit 7 Grammen neutralen oxalsauren Kalis innig gemengt und etwas Wasser in die Lösungsflasche, saugt Schwefelsäure über und verfährt ganz wie bei der Pottaschprobe. Der dritte Theil des Gewichtsverlusts des Apparats giebt die Procente Mangansuperoxyd im Braunstein an. — Die volumetrische Analyse ist die S. 134 erläuterte. Die abgewogene Braunsteinprobe A wird mit Jodkaliumlösung und dann mit Salzsäure versetzt und das freigemachte Jod volumetrisch bestimmt. Die in der Braunsteinprobe A enthaltene

Menge Mangansuperoxyd  $x$  ist  $= \frac{100 a \text{Mn}}{A J} (nt - t)$ , oder die Differenz  $nt - t$ , giebt unmittelbar die Gewichtsprocente Mangansuperoxyd im Braunstein an, wenn man  $\frac{100 a \text{Mn}}{J}$  Gewichtstheile Braunstein abwägt.

Das Mangansuperoxydhydrat,  $\frac{1}{2} \text{Mn}$ , ist ein braunes Pulver, das beim Kochen des mangansauren und übermangansauren Kalis mit Schwefelsäure und bei der Einwirkung von unterchloriger Säure und Wasserstoffsäure auf Manganoxydulsalze entsteht. Bildet den Hauptbestandtheil des Wads, eines Minerals, das aus feinen, glänzenden braunen Blättchen (schaumiges Wad) oder aus einer sehr lockern, leichten erdigen, braunen Masse (erdiges Wad) besteht, die in nierenförmigen Gestalten vorkommt und ausserdem noch eine niedrigere Oxydationsstufe des Mangans, Kali und Baryterde enthält.

4. Die Mangansäure,  $\overset{\text{Mn}}$ , ist im isolirten Zustande wegen ihrer Zersetzbarkeit noch nicht bekannt, entsteht aber als mangansaures Salz, wenn man eines der vorangegangenen Oxyde mit Kali oder Natron an der Luft, oder mit chloresurem oder salpetersaurem Kali gelinde glüht (Manganprobe vor dem Löthrohre). Die mangansuren Alkalien haben eine grüne Farbe, lösen sich mit dieser auch in Wasser und haben in concentrirter Lösung bei überschüssigem Alkali eine grössere Beständigkeit; in verdünnterer Lösung und möglichst neutral gehen sie aber an der Luft durch Blau und Violett in Purpurroth (daher Chamaeleon minerale) über, indem kohlensaures und übermangansaures Alkali entsteht und Mangansuperoxydhydrat sich absetzt. Noch schneller geschieht diese Zersetzung durch Zumischung einer Säure; schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas bewirken Entfärbung. Das mangansaure Kali ist dem schwefelsauren Kali isomorph.

5. Die Uebermangansäure,  $\overset{\text{Mn}}$ , ist eine bläulich-purpurrothe Flüssigkeit, die man durch Zersetzung von übermangansaurer Baryterde mit Schwefelsäure und Abgiessen von der schwefelsauren Baryterde gewinnt, sich aber schon bei mässiger Temperatur unter Sauerstoffgasentwicklung und Absatz von Mangansuperoxydhydrat zersetzt, durch viele Körper, namentlich organische Substanzen, z. B. die Haut, in derselben Weise zersetzt, durch reducirende Stoffe, wie schweflige Säure, augenblicklich entfärbt und in Manganoxydulsalz verwandelt wird. Sie entsteht aus dem mangansuren Alkali durch Luftberührung; am leichtesten wird übermangansaures Kali durch schwaches Rothglühen von 4 Gewichtstheilen Braunstein mit 5 Kalihydrat und  $3\frac{1}{2}$  chloresuren Kalis erhalten. Das übermangansaure Kali bildet zweigliedrige metallisch-grüne Krystalle, denen des überchlorsauren Kalis isomorph, in Wasser löslich mit purpurrother Farbe.

Die Sauerstoff- und Haloïdsalze des Mangans sind weiss oder rosenroth und theils in Wasser löslich, theils unauflöslich. Die auflöselichen geben mit Kali und Ammoniak einen weissen Niederschlag, der sich an der Luft bräunt; in Gegenwart von Salmiak giebt Ammoniak keine Fällung, aber bei Luftberührung setzt sich allmählig braunes Manganoxydhydrat ab. Braunes Bleisuperoxyd mit reiner verdünnter Salpetersäure erhitzt, giebt mit Mangansalzlösungen Uebermangansäure. Schwefelwasserstoffammoniak fällt fleischfarbiges Schwefelmangan aus neutralen oder ammoniakalischen Manganlösungen. Auf Platinblech mit Soda geglüht geben alle Manganverbindungen grünes oder blaugrünes mangansaures Natron.

Schwefelsaures Manganoxydul,  $\overset{\text{Mn}}{\text{S}}$ . Durch gelindes Erhitzen von feingeriebenem Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine granatrothe Auflösung von schwefelsaurem Manganoxyd, die sich beim Abdampfen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt und weisses schwefelsaures Manganoxydul hinterlässt, das mässige Rothglühhitze aushalten kann. Dieses löst sich leicht in Wasser auf, lässt beim raschen Einkochen hellröthlichgelbes  $\overset{\text{Mn}}{\text{S}} + \overset{\text{H}}{\text{H}}$  fallen, setzt bei mässiger Erhitzung weisse Krystallrinden von  $\overset{\text{Mn}}{\text{S}} + 3\overset{\text{H}}{\text{H}}$ , durch freiwillige Verdunstung farblose oder blassrosenrothe zweigliedrige Krystalle,  $\overset{\text{Mn}}{\text{S}} + 4\overset{\text{H}}{\text{H}}$ , zwischen  $+ 20$  und  $+ 30^{\circ}$  C., eingliedrige, dem Kupfervitriol isomorphe,  $\overset{\text{Mn}}{\text{S}} + 5\overset{\text{H}}{\text{H}}$ , zwischen  $+ 7$  und  $+ 20^{\circ}$  C. ab, und giebt endlich aus der bei der Luftwärme gesättigten

Lösung zwischen  $-4$  und  $+7^{\circ}$  C. zwei- und eingliedrige, dem Eisenvitriol isomorphe Krystalle,  $Mn\ddot{S} + 7\ddot{H}$ . — Den Eisengehalt entfernt man aus einer Auflösung des schwefelsauren Manganoxyduls durch Kochen mit kohlen-saurem Manganoxydul, wodurch das Eisen ausgefällt wird; die Lösung ist eisenfrei, wenn sie von Blutlaugensalz nicht mehr gebläut wird. Bisweilen ist der Braunstein kobalthaltig und giebt dann eine röthliche Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul; man entfernt den Kobaltgehalt dadurch, dass man so lange frisches Schwefelwasserstoffammoniak zutröpfelt, bis ein rein fleischrother Niederschlag entsteht. — Das schwefelsaure Manganoxydul bildet mit Glaubersalz gemengt den Rückstand der Chlorbereitung aus Kochsalz und wird in der Kattundruckerei zur braunen Farbe (Manganoxydhydrat) gebraucht.

Kohlen-saures Manganoxydul,  $Mn\ddot{C}$ , findet sich in Halbzweimal-sechsfächern zusammenkrystallisirt mit den isomorphen kohlen-sauren Salzen des Eisenoxyduls, der Kalk- und Bittererde, im Manganspathe, Braunspathe und Spatheisensteine, ist im reinsten Zustande rosenroth, durch Verwitterung oft braun. Durch Fällung einer Manganolösung mit kohlen-saurem Alkali entsteht wasserhaltiges Salz, das ein weisses, luftbeständiges Pulver ist und durch Erhitzen an der Luft braunes Oxyduloxyd wird.

Manganchlorür,  $MnCl$ , ist rosenroth und krystallinisch-blättrig, in der Rothglühhitze schmelzbar, wird durch schwaches Glühen von kohlen-saurem Salze in Chlorwasserstoffgas erhalten, zerfließt an der Luft und krystallisirt aus wässriger Lösung schwierig mit  $4\ddot{H}$  in zerfließlichen Krystallen. Es entsteht auch beim Erhitzen des Braunsteins mit Salzsäure, wird als Rückstand der Chlorentwicklung gewonnen und ebenso, wie das schwefelsaure Salz verwendet.

Verbindungen des Mangans mit dem Schwefel. Man kennt deren zwei.

1. Das Einfach-Schwefelmangan,  $Mn$ , findet sich sehr selten als eisenschwarzes, metallglänzendes in Würfeln krystallisirendes Mineral mit grünem Strich (Manganglanz), und wird als grünes Pulver erhalten, wenn man entweder Braunstein mit überschüssigem Schwefel (wobei sich schweflige Säure entwickelt) glüht, oder das wasserhaltige Schwefelmangan unter Luftabschluss erhitzt. Auf nassem Wege aus Mangansalzen durch Schwefelwasserstoffammoniak niedergeschlagen ist es wasserhaltig und fleischfarbig; durch Luftberührung wird es bald braun.

2. Das Zweifach-Schwefelmangan,  $Mn_2$ , kommt sehr selten als Mineral (Hauerit) in gleichgliedrigen, schwärzlichen Achtfächern vor, die beim Erhitzen ein Sublimat von Schwefel geben und Einfach-Schwefelmangan hinterlassen.

### Das Eisen. *Ferrum*. Fe. 350,53.

Vorkommen. Das Eisen ist das verbreitetste und häufigste aller Schwermetalle; gediegen findet es sich zwar nur selten (hauptsächlich als Meteor-eisen), aber überall in seinen Oxyden, welche die wichtigsten Erze desselben sind, dann in Salzen und als Schwefelmetall. Es ist eines der wenigen Schwermetalle, die in den Organismus übergehen; im Thierkörper macht es einen wesentlichen Bestandtheil des Blutes aus.

Eigenschaften. Das Eisen ist graulichweiss und metallglänzend, von körnigem, in geschmiedetem Zustande von hakigem Bruche, vom specifischen Gewichte 7,8, sehr zäh, bei gewöhnlicher Luftwärme hart und wenig dehnbar, in der Glühhitze erweichend und dehnbar, in der Weissglühhitze schweisbar (d. h. zusammenknetbar unter dem Hammer), erst in dem heftigsten Gebläsefeuer schmelzbar. Es wird vom Magnet angezogen, lässt sich aber nicht dauernd magnetisch machen. Bei der Luftwärme ist es in trockner Luft unveränderlich, in feuchter aber, besonders wenn es nicht frei von Glühspan ist und von flüssigem Wasser bedeckt wird, verwandelt es sich schnell in ammoniakhaltiges Eisenoxydhydrat (Rost). Durch Glühen an der Luft überzieht es sich mit einer schwarzen Rinde von Eisenoxyduloxyd (Glühspan), in der Weissglühhitze verbrennt es, indem geschmolzenes Eisenoxyduloxyd in glänzenden Funken umhersprüht. Verdünnte Schwefelsäure löst das Eisen als schwefelsaures Eisenoxydul unter Entwicklung von Wasserstoffgas (das bei unreinem, kohlehaltigem Eisen von einem Kohlenwasserstoffe übel riecht), ebenso Salzsäure, welche Eisenchlorür giebt; im Allgemeinen liefern anorganische und organische verdünnte Säuren Oxydulsalz und Wasserstoffgas. Starke Schwefelsäure giebt beim Erhitzen schwefelsaures Eisenoxyd und schweflige Säure. Verdünnte kalte Salpetersäure erzeugt mit Eisen Oxydulsalz, salpetersaures Ammoniak und Stickstoffoxydulgas, heisse Salpetersäure aber Oxydsalz und Stickstoffoxydgas. Durch Berührung eines Stückes Eisen mit dem positiven Pole eines galvanischen Apparates, durch Glühen oder durch einmaliges Eintauchen in starke Salpetersäure wird das Eisen passiv, d. h. unangreifbar durch starke Salpetersäure.

Im Grossen wird das Eisen aus seinen Oxyden durch Kohle reducirt und dadurch kohlehaltig (Roheisen) gewonnen. Durch den Frischprocess entfernt man aus dem Roheisen den grössten Theil des Kohlenstoffs und erhält auf diese Weise das Stabeisen (s. hinten bei der Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoffe). Um aus diesem ein reineres Eisen darzustellen, muss man Feilspäne von gutem Stabeisen mit reinem Eisenoxyd mengen und unter einer Decke von gewöhnlichem Glaspulver im heftigsten Gebläsefeuer schmelzen. Im reinsten Zustande, aber pulverförmig, gewinnt man das Eisen durch starkes Glühen eines reinen Eisenoxyds in einem Strome von Wasserstoffgas. Gelindes Glühen liefert ein pyrophorisches Eisenpulver.

Das Meteoreisen ist immer nickel- und in geringen Graden auch kobalthaltig; häufig sind ihm eine in Salzsäure unlösliche sehr harte Verbindung von Phosphoreisen und Phosphornickel, oder Schwefeleisen, das sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung, oder Kohlenstoffeisen, das unter Entwicklung eines übelriechenden kohlehaltigen Wasserstoffgases sich in Salzsäure auflöst, beigemischt. Die in ganz untergeordneter Menge darin nachgewiesenen Metalle sind: Chrom, Kupfer, Zinn, Mangan, Magnesium und ausserdem Spuren von Kiesel.

Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoffe. Es existiren deren 3, ein Oxydul, ein Oxyd und eine Säure.

1. Das Eisenoxydul, Fe, ist im reinen Zustande bis jetzt noch nicht dargestellt worden; aus reinen Eisenoxydulsalzen fällen kaustische Alkalien unter gänzlichem Abschlusse der Luft weisses Eisenoxydulhydrat, das aber durch Luftberührung und Sauerstoffaufnahme schnell durch Grau und Grün in

Rothbraun übergeht. Es entzieht daher das Eisenoxydul solchen Körpern, die locker gebundenen Sauerstoff enthalten, denselben, und selbst seine Salze reduciren aus Gold- und Silbersalzen Metall. Es entsteht beim Auflösen des Eisens in verdünnten Säuren unter Wasserstoffgasentwicklung.

Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ , bildet in harten, eisenschwarzen Achtflächern den Magnetisenstein, eins der hauptsächlichsten Eisenerze (Skandinaviens) und entsteht als krystallinische Rinde, wenn man Eisen in Wasserdämpfen glüht. Der Glühspan und Hammerschlag des Eisens, der beim Glühen derselben an der Luft sich erzeugt, ist  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ; an der Aussenseite ist er bei dickern Schichten oxydreicher. Das Eisenoxyduloxyd ist magnetisch und lässt sich in concentrirten Säuren auflösen. Es färbt mit Glasmasse geschmolzen dieselbe bouteillengrün. Alkalien schlagen aus den Auflösungen desselben braunschwarzes Eisenoxyduloxydhydrat nieder, das durch Kochen sich leichter als schwerer Niederschlag absetzt, auch magnetisch und in Säuren leichter auflöslich ist. Man gewinnt dasselbe auch unter Wasserzersetzung und Wasserstoffentwicklung, wenn man Eisenfeilspäne mit Eisenoxydhydrat und Wasser kocht. Durch Luftberührung geht es allmählig in Eisenoxydhydrat über.

2. Das Eisenoxyd,  $\text{Fe}$ , kommt als Mineral krystallisirt in harten, stahlgrauen oder eisenschwarzen Halbzwelfmischflächern oder sechsgliedrigen Tafeln (Eisenglanz) mit kirschrothem Strich, oder als harte, rothe faserige (Blutstein) oder dichte Masse (Rotheisenstein) vor. Künstlich dargestellt ist es entweder ein aus dünnen, glänzenden Blättchen bestehendes, oder glanzloses dunkelkirsch- bis hellblutrothes Pulver. Es ist unmagnetisch und in Säuren schwerlöslich, eine schwächere Basis als Eisenoxydul. Krystallinisch erhält man es durch Glühen eines Gemenges von gleichen Theilen Eisenvitriol und Kochsalz und Auslaugen des entstandenen Glaubersalzes; als rothes Pulver durch Glühen des gerösteten Eisenvitriols (Rückstand von der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, noch schwefelsäurehaltig), oder durch Glühen von Eisenvitriol und etwas Salpeter und Auslaugen (schwefelsäurehaltig), oder durch Glühen des Eisenoxydhydrats. Je gelinder die Hitze ist, bei der es dargestellt wird, desto heller und weicher, je höher, desto dunkler und härter ist das gewonnene Eisenoxyd. — Das natürliche Eisenoxyd dient als Eisenerz, der geschliffene Blutstein auch als Polirstahl, das künstlich dargestellte pulverförmige Eisenoxyd als Wasser-, Oel- und Porzellanfarbe, als Polirpulver für weiche und harte Metalle und Gläser.

Eisenoxydhydrat findet sich mit verschiedenem Wassergehalte in der Natur. Der Göthit ist  $\text{H}^{\text{II}}\text{Fe}$ ; es krystallisirt in schwarzbraunen, zweigliedrigen Krystallen (Nadeleisenstein, dem Manganit isomorph), in hyazinrothen Blättchen (Rubinglimmer) oder bildet kugelige, schuppig-faserige Massen (Lepidokrokite); alle liefern beim Zerreiben ein gelbbraunes Pulver. Der Brauneisenstein ist  $\text{H}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ; er kommt als braunschwarze, faserige oder braune dichte Masse vor und findet sich sehr häufig mit Thon gemengt fest (Thoneisenstein) oder erdig (Ocker). Künstlich dargestellt ist es ein braunes oder gelbbraunes Pulver, das sich nach dem Grade seiner Verdichtung mehr oder weniger leicht in Säuren auflöst. Es entsteht durch Rosten des Eisens (ammoniakhaltig); durch Veränderung des in manchem Wasser aufgelösten sauren kohlensauren und quellsauren Eisenoxyduls an der Luft (daher quellsäure- und quellsäurehaltig, durch Berührung mit Pflanzen- und Thierkörpern phosphorsäure-

haltig — Raseneisenstein, Sumpferz); durch Oxydation des Eisenoxyduls und Eisenoxyduloxyhydrats in der Luftberührung; durch Fällung von Eisenoxydsalzen durch Ammoniak, ätzende oder kohlen saure Alkalien. Die natürlichen Eisenoxydhydrate werden als Eisenerze, der Ocker auch als gelbe Farbe benutzt.

3. Die Eisensäure,  $\text{Fe}$ , ist im freien Zustande unbekannt, bildet aber mit Kali eine Verbindung von rothbrauner Farbe, die sich dunkel weinroth in Wasser auflöst, aber besonders in verdünnter und warmer Lösung, und bei Berührung mit sehr vielen, zumal reducirenden Körpern schnell Eisenoxydhydrat absetzt. Sie entsteht bei längerer Durchleitung eines starken galvanischen Stromes durch eine concentrirte Kalilösung und Anwendung einer gusseisernen positiven Polplatte; beim Verpuffen von Eisen mit Salpeter, oder beim Einleiten von Chlor in starke Kalilösung, in der Eisenoxydhydrat suspendirt ist.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Eisens verhalten sich verschieden, je nachdem es Oxydul- und diesen entsprechende Haloidsalze, oder Oxyd- und letztern correspondirende Haloidsalze sind.

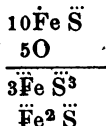
Die Eisenoxydulsalze sind im wasserfreien Zustande weiss, wasserhaltig aber blauschwarzlich, von süßlichem, hinterher dintenartigen Geschmacke; an der Luft verwandeln sie sich leicht in neutrale und basische Oxydsalze und werden durch letztere, welche unlöslich sind, rostfarbig. Aus der wässrigen Lösung derselben fallen Alkalien und Ammoniak leicht veränderliches Eisenoxydulhydrat, in Gegenwart von Ammoniaksalzen oder nichtflüchtigen organischen Stoffen jedoch nicht vollständig oder gar nicht; Kaliumeisencyanür weisses (gewöhnlich hellblaues) Eisencyanür; Kaliumeisencyanid Berlinerblau; durch Salpetersäure werden sie beim Erwärmen braunschwarz. Schwefelwasserstoff verändert sie nicht.

Die Eisenoxydsalze sind farblos, weiss, gelb, braun oder roth. Die meisten haben in wässriger Auflösung gelbe, beim Erhitzen rothe Farbe; durch anhaltendes Kochen stark verdünnter Auflösungen schlägt sich der grösste Theil des Eisenoxyds als überbasisches Oxydsalz nieder. Sie schmecken sehr herbe und dintenartig. Die auflöselichen Oxydsalze werden durch Alkalien und Ammoniak, auch in Gegenwart von Ammoniaksalzen, vollständig rothbraun gefällt; nur die Anwesenheit nichtflüchtiger organischer Substanzen kann diese Fällung gänzlich hindern; kohlen saure Alkalien schlagen ebenfalls Oxydhydrat nieder, da es kein freies kohlen saures Oxyd giebt, aber mit überschüssigem kohlen sauren Alkali bilden sich lösliche Doppelsalze, wesshalb die Fällung unvollständig ist. Kaliumeisencyanür giebt einen blauen Niederschlag, Kaliumeisencyanid aber nur eine braunrothe Färbung; die kleinste Spur eines Eisenoxydsalzes giebt sich durch die blutrothe Färbung zu erkennen, welche Rhodankalium bewirkt. Schwefelwasserstoff reducirt die Oxydsalze zu Oxydulsalzen und giebt daher eine Trübung von Schwefel.

In beiden Reihen von Salzen giebt Schwefelwasserstoffammoniak einen schwarzen Niederschlag, der durch Luftberührung rothbraun wird und sich in den verdünntesten Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung auflöst. Zink fällt Eisen metallisch, aber nur bei vollständig abgehaltenem Luftzutritte. Vor dem Löthrohre färben Eisensalze das Phosphorsalz in der äussern Flamme

blutroth, so lange die Probe heiss ist, aber gar nicht, oder nur gelblich beim Erkalten; in der innern Flamme wird sie dagegen bouteillengrün.

Schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol, grüner Vitriol)  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$  +  $7\text{H}$ , krystallisirt zwei- und eingliedrig, blassgrün, löst sich in  $1\frac{1}{2}$  Theilen luftwarmen und  $\frac{1}{3}$  kochenden Wassers, verliert beim Erhitzen unter Luftabschluss das Krystallwasser (45 pct.) und wird weiss und wasserfrei, und zerfällt bei starkem Glühen in Eisenoxyd, schweflige Säure und Schwefelsäure. Die Krystalle überziehen sich an der Luft mit einer gelben Rinde, die Auflösung aber wird durch Oxydsalz allmählig braungelb, indem sich zugleich braungelbes  $\frac{1}{6}$  schwefelsaures Eisenoxyd absetzt.



Die Darstellung des Eisenvitriols im Grossen geschieht theils auf den Vitriolhütten, theils in den chemischen Fabriken. Erstere bearbeiten den Schwefelkies,  $\text{Fe}$ , entweder direct durch gelindes Glühen (Rösten) an der Luft, oder zweckmässiger in besondern Oefen, aus denen die schweflige Säure in Bleikammern strömt und dort in Schwefelsäure verwandelt wird, oder endlich durch Destilliren des Kieses in thönernen Retorten, wodurch man Schwefel gewinnt. Bei allen diesen Processen verliert der Schwefelkies die Hälfte seines Schwefelgehalts, wird porös und erlangt die Neigung, bei längerem Liegen an der feuchten Luft sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul zu oxydiren. Man wirft

daher den abgerösteten Kies (Schwefelbrand,  $\text{Fe}$ ) in Gruben mit geneigtem Boden (Bühnen), deren Wände mit Thon gedichtet sind, und lässt ihn beregnen oder begiesst ihn bisweilen mit Wasser. Der durch die langsam fortschreitende Oxydation erzeugte und in Wasser aufgelöste Vitriol (Rohlauge) läuft durch eine an der tiefsten Stelle der Bühne angebrachte Bleiröhre in ein mit Blei ausgelegtes, in die Erde gegrabenes Sammelgefäss. Da der Schwefelkies sehr oft mit Kupferkies (Schwefelkupfer und Schwefeleisen) und Blende (Schwefelzink), oder auch in thonerdehaltigen Gebirgsarten (Thonschiefer, Schieferthon, Thon) vorkommt, so pflegt er häufig etwas von diesen Mineralien, die sich durch die Röstung ebenfalls verändern, zu enthalten, und daher findet man in der Rohlauge oft schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaure Thonerde. Durch Luftberührung erzeugt sich schwefelsaures Eisenoxyd und  $\frac{1}{6}$  schwefelsaures Eisenoxyd, welches letztere als gelbbrauner Absatz den sogenannten Schmand bildet. Die braune Rohlauge siedet man in Bleipfannen ein, wobei man Eisenstücke zusetzt, theils um das aufgelöste Kupfer auszufällen, theils um das schwefelsaure Eisenoxyd zu Oxydulsalz zu reduciren; nach dem Absetzen des Schmandes bringt man die concentrirte Lauge in die Anschussfässer. Die Mutterlauge wird entweder wieder mit Eisen auf Vitriol versotten, oder, wenn sie viel schwefelsaure Thonerde enthält, auf Alaun bearbeitet. Das schwefelsaure Zinkoxyd schießt gemengt mit dem Eisenvitriol an, da beide Salze isomorph sind. — Reiner als der Hüttenvitriol ist der in chemischen Fabriken aus verdünnter Schwefelsäure und altem Brucheisen durch Auflösen, Abdampfen über Eisen und Krystallisiren darge-

stellte. — Besonders rein und namentlich frei von Eisenoxydsalz ist der als Rückstand der Schwefelwasserstoffdarstellung gewonnene Eisenvitriol. Zur Chlorkalkprobe bereitet man ihn dadurch, dass man in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Gefäße rostfreies Eisen in verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Brühe mit überschüssigem Eisen aufkocht und dann mit Alkohol schüttelt, wodurch sich der Eisenvitriol in bläulichweissen Salzkörnchen aussondert, die mit Alkohol abgespült und schnell getrocknet eine geringe Neigung zur Oxydation zeigen.

Der Eisenvitriol wird zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, hauptsächlich aber in der Färberei, zum Schwarzfärben des Filzes und Leders, zur Dintebereitung, als Mittel gegen den Hausschwamm u. s. w. gebraucht.

Schwefelsaures Eisenoxyd,  $\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3$ , ist ein weisses wasserfreies Pulver, das in concentrirter Schwefelsäure ganz unlöslich ist, in Wasser sich aber mit gelbrother Farbe bei längerem Sieden löst, in sehr verdünnter Auflösung aber durch anhaltendes Kochen fast vollständig in freie Säure und ockergelbes, wasserhaltiges  $\frac{1}{9}$  schwefelsaures Eisenoxyd,  $\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3$ , zersetzt wird. Giebt beim trocknen Erhitzen wasserfreie Schwefelsäure. — Es entsteht neben rostgelbem  $\frac{1}{6}$  schwefelsaurem Eisenoxyd,  $\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2 + 6\text{H}$ , durch die Einwirkung der Luft auf Eisenvitriol, ist daher der Hauptbestandtheil alter Vitriollauge, und wird bereitet, wenn man eine Auflösung von Eisenvitriol mit Schwefelsäurehydrat versetzt, erwärmt und dann nach und nach Salpetersäure zufügt; oder wenn man Eisenoxyd mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Es wird zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, auch in der Färberei angewendet.

Schwefelsaures Kali-Eisenoxyd (Kalieisenalaun),  $\text{K}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3 + 24\text{H}$ , krystallisirt in blavioioletten Achtfächlern, die in Wasser leicht auflöslich sind, sich aber schon über  $+ 30^\circ \text{C}$ . in freie Schwefelsäure, schwefelsaures Eisenoxyd und in braunen Krusten sich absetzendes  $\frac{2}{3}$  schwefelsaures Eisenoxyd-Kali,  $2\text{K}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2 + 6\text{H}$  zersetzen. Man erhält es durch freiwilliges Verdunsten gemischter Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Kali.

Schwefelsaures Ammoniak-Eisenoxyd (Ammoniakalaun) ist dem vorigen vollkommen ähnlich, nur weniger zersetzbar und daher leichter darzustellen.

Salpetersaures Eisenoxyd,  $\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}^3$ , ist eine rothbraune, nicht krystallisirbare, an der Luft feucht werdende Salzmasse, die bei stärkerer Erhitzung leicht basisches Salz absetzt, und die man durch Auflösen von Eisen in gewöhnlicher Salpetersäure und Abdampfen erhält. Das in der Färberei unter diesem Namen gebrauchte Salz wird durch Oxydation des Eisenvitriols mit Salpetersäure bereitet und ist daher ein Gemenge von schwefelsaurem und salpetersaurem Eisenoxyd.

Phosphorsaures Eisenoxydul,  $\text{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}^3 + 8\text{H}$ , ist ein zwei- und eingliedrig krystallisirtes, weiches und ausgezeichnet spaltbares Mineral, der Vivianit, der theils in farblosen, theils in blauen Krystallen vorkommt, welche letztere durch höhere Oxydation eines Theils des Eisenoxyduls sich gefärbt haben. Entsteht durch Fällung einer Auflösung von Eisenvitriol durch (neutrales) phosphorsaures Natron als weisser Niederschlag, der an der Luft schnell blau wird, im Wasserbade einen Theil seines Wassers einbüsst und dadurch eine



grüne Farbe annimmt. Das blaue Salz kommt auch als erdiges Mineral (Blau-eisenerde), zum Theil sehr jungen Ursprungs, im Thon, in Torflagern etc. vor.

Phosphorsaures Eisenoxyd,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + 4\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , ist weiss und in Wasser unlöslich, aber löslich in Säuren, durch Alkalien wird ihm ein grosser Theil der Phosphorsäure entzogen, indem rothbraunes basisches Salz entsteht. Eine Lösung von Eisenoxyd, die zugleich Phosphorsäure enthält, giebt daher beim Fällen mit Ammoniak einen rothbraunen Niederschlag, in welchem alle Phosphorsäure enthalten ist. Das weisse Salz entsteht durch Fällen eines neutralen Eisenoxydsalzes mit (neutralem) phosphorsaurem Natron. Braunes basisches Salz ist ein Gemengtheil des Rasenerzes.

Kohlensaures Eisenoxydul,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ , findet sich mit kohlensaurem Manganoxydul, Bitter- und Kalkerde zusammenkrystallisirt in graugelben Halbzweimalsechsfächern und derben spaltbaren Massen (Spatheisenstein), öfter durch Umwandlung theilweise oder ganz in schwarzbraunes Eisenoxydhydrat (und Manganoxydhydrat) übergegangen; auch amorph mit Thon gemengt in Nieren (thoniger Sphärosiderit), die äusserlich in schalig abgesetzten Thoneisenstein verwandelt sind. Durch Glühen unter Luftzutritt wird es schwarzes Eisenoxyduloxyd, bei starker Hitze bilden sich bisweilen Achtfächner in der Masse. Künstlich dargestellt durch Fällen eines reinen Eisenoxydulsalzes durch kohlensaures Alkali ist es weiss, wird aber durch Luftberührung schnell schwarzgrün und dann braun. In reinem Wasser ist es unlöslich, aber auflöslich in kohlensäurehaltigem (Stahlwasser), aus dem es sich bei Luftberührung zugleich mit einigen andern in jenem Wasser enthaltenen Bestandtheilen (Arsenik, Kupfer) als gelber Ocker absetzt. Der Spatheisenstein und thonige Sphärosiderit sind geschätzte Eisenerze, das künstliche Salz und die Stahlwasser Heilmittel.

Kieselsaures Eisenoxydul ist der Hauptbestandtheil der Kupfer- und mancher Eisenschlacken und findet sich ausserdem in vielen Mineralien und Gläsern, welche dadurch grün oder schwarz gefärbt werden.  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}$  kommt in zweigliedrigen, mit dem Chrysolith isomorphen Krystallen als Eisenfrischschlacke,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Si}}^2$  in zwei- und eingliedrigen, mit dem Augit isomorphen Krystallen als Hohofenschlacke vor.

Kieselsaures Eisenoxyd ist ebenfalls ein Bestandtheil vieler Mineralien, welche dadurch entweder gar nicht oder gelb gefärbt werden.

Eisenchlorür,  $\text{Fe Cl}$ , bildet weisse, glänzende, weiche Krystallschuppen, die in der Rothgluth schmelzbar und flüchtig sind, beim Erhitzen unter Luftzutritt in Eisenchlorid und (bisweilen krystallisirendes) Eisenoxyd zerfallen (Entstehung der Eisenglanzkrystalle des Vesuvs und der Töpferöfen bei Salzglasur) und in Wasser und Alkohol leicht auflöslich sind. Aus wässriger Auflösung krystallisirt wasserhaltiges Eisenchlorür mit  $4\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$  in hellblaugrünen zwei- und eingliedrigen Krystallen, die zerfliesslich sind und durch Luftberührung sich in Eisenchlorid und braungelbes basisches Eisenchlorid,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}^3 + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , verwandeln. Das wasserfreie Salz erhält man durch Glühen des Eisens in trockenem Chlorwasserstoffgas oder durch Erhitzen von Eisenfeilspänen mit Salmiak unter Luftabschluss; das wasserhaltige durch Auflösen des Eisens in Salzsäure. Es wird in der Kattundruckerei gebraucht.

Eisenchlorid,  $\text{Fe Cl}^3$ , krystallisirt in bunt angelaufenen, schwarzen mit dunkelrother Farbe durchscheinenden Tafeln, die schmelzbar und sublimirbar sind, an der Luft leicht zerfliessen und beim Erhitzen an der Luft sich in Eisenoxyd und Chlorgas und im Wasserdampf in Eisenoxyd und Chlorwasserstoffgas zersetzen. Aus syrupsdicker Auflösung krystallisirt es mit  $12\text{H}$  in warzenförmig gruppirt, gelben, leicht auflöselichen Krystallen. Das wasserfreie Salz erhält man durch Erhitzen des Eisens in trockenem Chlorgas; das wasserhaltige durch Auflösen von Eisenoxyd in Salzsäure. Man benutzt es in der Färberei und Kattundruckerei, auch zum Brüniren des Eisens (Ueberziehen mit einer dünnen Haut von basischem Eisenchlorid).

Eisenjodür,  $\text{Fe J}$ , erzeugt mit  $4\text{H}$  blassblaugrüne Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen und durch Luftberührung äusserst leicht in freies Jod und Eisenoxydhydrat zersetzen. Entsteht durch Zusammenbringen von Eisen, Jod und Wasser. Dient zur Darstellung des Jodkaliums.

Eisencyanür,  $\text{Fe Cy}$ , ist eine weisse, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Masse, die sich durch Kalilösung in lösliches Kaliumeisencyanür und Eisenoxydulhydrat zersetzt, und durch Luftberührung blau wird, indem basisches Berlinerblau,  $3\text{Fe Cy} + 2\text{Fe Cy}^3 + \text{Fe}$ , entsteht, das in Wasser mit blauer Farbe löslich ist und durch Salze gefällt wird. Eisencyanür entsteht durch Fällung eines reinen Eisenoxydulsalzes mit Kaliumeisencyanür. Es ist ausgezeichnet durch die Verbindungen, welche es mit Cyanwasserstoff und andern Cyanmetallen eingeht.

Saures Eisencyanür (Ferrocyanwasserstoff),  $\text{Fe Cy} + 2\text{H Cy}$ , bildet weisse, geruchlose Schuppen, die in Wasser leicht löslich sind, sauer schmecken und reagiren, in Aether unlöslich sind, durch Erwärmen in Cyanwasserstoff und Eisencyanür zerfallen und durch Luftberührung sich in Berlinerblau verwandeln. Es giebt mit Alkalien Doppelycyanüre und entsteht, wenn man eine concentrirte Auflösung von Kaliumeisencyanür mit Salzsäure mischt und mit Aether schüttelt.

Eisencyanid,  $\text{Fe Cy}^3$ , ist nur in der Auflösung bekannt, die braun gefärbt ist und die man erhält, wenn ein reines Eisenoxydsalz (z. B. Eisenchlorid) mit Kaliumeisencyanid versetzt wird. Die concentrirte Auflösung bedeckt sich schon von selbst, und schneller beim Erwärmen, mit Berlinerblau, indem dabei Chlorgas bei überschüssigem Eisenchlorid, und Cyangas bei überschüssigem Kaliumeisencyanid entweicht. Es vereinigt sich ebenfalls mit Cyanwasserstoff und andern Cyanmetallen.

Eisencyanürcyanid existirt in verschiedenen Verbindungen, die entweder grün oder blau gefärbt sind.

$\text{Fe Cy} + \text{Fe Cy}^3 + 4\text{H}$  ist ein leichtes grünes Pulver, das in Wasser und selbst in starker kochender Salzsäure nicht löslich ist, durch Kalilösung in Eisenoxydhydrat, Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid zersetzt wird, an der Luft aber durch Cyanverlust sich in Berlinerblau umwandelt. Es entsteht durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Kaliumeisencyanid, Aufkochen der Lösung, Auskochen mit Salzsäure und Auswaschen.

Berlinerblau,  $3\text{Fe Cy} + 2\text{Fe Cy}^3$ , ist eine wasserhaltige dunkelblaue Masse, die auf dem Bruche kupferroth, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist, sich mit concentrirter Schwefelsäure zu einer weissen, kleisterigen Substanz verbindet (welche durch Wasser in verdünnte Schwefelsäure und

Berlinerblau zerfällt), durch erhitzte starke Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure zerstört wird, beim Behandeln mit Kalilösung Eisenoxydhydrat hinterlässt und aufgelöstes Kaliumeisencyanür giebt, und in höherer Temperatur sich in Wasser, Cyanammonium, kohlen-saures Ammoniak und Kohlenstoff-eisen zersetzt. Durch Zusammenreiben mit Oxalsäure und Wasser löst es sich mit reinblauer und durch weinsaures Ammoniak mit violettblauer Farbe. — Berlinerblau erzeugt sich am reinsten, wenn man eine Auflösung von saurem Eisencyanür mit einem überschüssigen Eisenoxydsalze fällt und gut auswäscht. Das durch Fällung von Eisenoxydsalzen durch Kaliumeisencyanür erhaltene ist nie rein; es enthält immer eine gewisse Menge des Fällungsmittels, die un-  
auswaschbar ist und wodurch es auch in Wasser löslich werden kann. Im Grossen bereitet man es durch Fällung des Eisenvitriols durch Kaliumeisencyanür, Behandlung des blassblauen Farbebais mit Salpetersäure, Auswaschen, Pressen, Zerschneiden und Trocknen (Pariserblau). Schlechtern Sorten fügt man vor dem Pressen Thonerdehydrat, Stärke oder Schwerspathpulver zu, wodurch sie heller blau werden und den Kupferglanz verlieren (Diesbacher Blau).

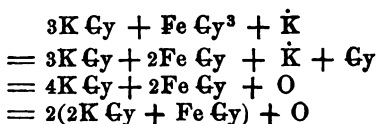
Ammoniakalisches Berlinerblau,  $3\text{Fe Gy} + 2\text{Fe Gy}^3 + 3\text{NH}^3$ , ist auch wasserhaltig und dem vorigen völlig ähnlich, nur schwieriger zersetzbar und unlöslich in weinsaurem Ammoniak. Es entsteht, wenn man eine saure, mit Ammoniak übersättigte Eisenchlorurlösung unter Luftabschluss in eine Lösung von Kaliumeisencyanür giesst, den weissen Niederschlag an der Luft sich bläuen lässt und dann zum Ausziehen von Eisenoxyd mit weinsaurem Ammoniak behandelt.

Turnbullsblau,  $3\text{Fe Gy} + \text{Fe Gy}^3$ , ist eine dem Berlinerblau sich ähnlich verhaltende, aber noch feurigere blaue Masse, die durch Fällung von Kaliumeisencyanidlösung mit Eisenchlorür und Digestion mit einem Ueberschusse des letztern kaliumfrei erhalten wird.

Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz),  $2\text{K Gy} + \text{Fe Gy} + 3\text{H}$ , krystallisirt in citrongelben, spaltbaren viergliedrigen Tafeln von stusslich bitterlichem Geschmacke, ist in Wasser löslich und zwar in heissem leichter als in kaltem, aber unlöslich in Alkohol, verliert bei gelindem Erhitzen ohne zu schmelzen das Krystallwasser und wird dann weiss, schmilzt aber in der Glühhitze als Cyankalium unter Abscheidung von Kohlenstoffeisen und Entwicklung von Stickstoffgas. Mit verdünnter Schwefelsäure destillirt giebt es Cyanwasserstoff und hinterlässt eine weisse Masse,  $\text{K Gy} + 2\text{Fe Gy}$ , welche durch Luftberührung und schneller durch Salpetersäure prächtig violettblau (eine Verbindung von Kaliumeisencyanid mit Turnbullsblau) wird. Die meisten Auflösungen der Schwermetalle werden von Kaliumeisencyanür als Eisencyanür-Cyanmetalle gefällt, welche Verbindungen hinsichtlich ihrer Färbung oft charakteristisch sind und daher als Reactionen benutzt werden. — Kaliumeisencyanür entsteht, wenn reines Berlinerblau mit Kalilösung gekocht wird, unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat; ferner wenn Eisen mit Cyankaliumlösung erhitzt wird, unter Bildung von Kali und Entwicklung von Wasserstoffgas; endlich wenn Cyankalium auf Eisen unter Luftberührung wirkt, wobei ebenfalls Kali erzeugt wird. — Die fabrikmässige Darstellung im Grossen geschieht aus den werthlosesten thierischen Abfällen (getrocknetes Blut und Fleisch, Hornspäne, wollene Lumpen, Lederabfälle u. s. w.), die man entweder mit Pottasch-

lösung angesotten oder im verkohlten Zustande (wobei kohlen-saures Ammoniak als Nebenproduct gewonnen wird) anwendet. Das angesottene Material oder Pottasche und pulverisirte Thierkohle bringt man in dicken gusseisernen Schalen durch Flammenfeuer möglichst schnell und unter fleissigem Umrühren zum breiartigen Fluss, setzt Eisendrehspäne zu und verstärkt die Hitze, bis die Kohlenoxydflämmchen seltener kommen, dann schöpft man die Schmelze mit eisernen Löffeln aus, extrahirt sie nach dem Erkalten durch Auslaugen mit warmem Wasser, dampft die Laugen zur Krystallisation ein und reinigt die gewonnenen Krystalle durch Umkrystallisiren. Die kohligen, viele phosphor-saure Kalkerde enthaltenden Rückstände gebraucht man als Dünger; die reineren Krystallmutterlaugen zur Berlinerblaufabrikation und die unreineren, mit Sägespänen eingetrocknet, wieder zu neuen Schmelzen. — Die fertige Schmelze muss an kochenden Weingeist kein Cyankalium abgeben; geschieht dies, so war zu wenig Eisen zugesetzt worden. Auch darf sie beim Auflösen in warmem Wasser kein Ammoniak entwickeln; es zeigt sich dieses dann, wenn die Schmelze cyansaures Kali enthalten hatte, das durch Oxydation des Cyan-kaliums durch die Luft entstanden war. — Die gewöhnlichste Verunreinigung des käuflichen Blutlaugensalzes ist schwefelsaures Kali; man befreit es davon durch Auflösen in Wasser, Zusatz von destillirtem Essig, Ausfällen der Schwefelsäure durch essigsäure Baryterde, Abfiltriren und Fällen und Aus-waschen des Blutlaugensalzes mit Weingeist. — Das Blutlaugensalz wird als Reagens, zur Darstellung der Cyanwasserstoffsäure, zur Fabrikation des Berlinerblaus und in der Färberei und Zeugdruckerei zu blauen Farben benutzt.

Kaliu-meisencyanid,  $3K\text{Cy} + \text{Fe}\text{Cy}^3$ , krystallisirt in morgen-rothen zweigliedrigen Säulen, die sich in Wasser leicht, in Alkohol gar nicht lösen, mit Eisenoxydulsalzen Turnbollsblau geben und mit Kali gemengt auf anorganische und organische Körper mittelbar oxydirend wirken, indem sie sich in Blutlaugensalz verwandeln.



Man erhält es am reinsten durch Digestion von aufgelöstem Blutlaugensalz mit der vorige Seite erwähnten, aus Kaliu-meisencyanid und Turnbollsblau bestehenden blauen Verbindung, wobei letztere heller wird und aus dem Blutlaugensalz Kalium aufnimmt, das man ihr durch Salpetersäure wieder entziehen kann. — Gewöhnlich stellt man es minder rein durch Einleiten von gewaschenem Chlor-gas in eine kalte Blutlaugensalzlösung unter beständigem Umrühren dar, wobei man sogleich abbricht, wenn reine Eisenoxydsalze nicht mehr blau gefärbt werden. Man dampft im Wasserbade ab, lässt anschiessen und krystallisirt um. — Man gebraucht es als Reagens auf Eisenoxydul, zur Darstellung des Turnbollsblau und als Weissbeize in der Zeugdruckerei.

Verbindungen des Eisens mit dem Kohlenstoffe. Die tech-nisch wichtigsten derselben sind: das Roheisen, der Stahl und das Stabeisen. Das Roheisen hat einen Kohlenstoffgehalt, welcher zwischen 5,6 pct. und 2,3 pct. liegt, Stahl zwischen 1,9 pct. und 0,5 pct., Stabeisen unter 0,5 pct.

Das Roheisen ist das durch den Hohofenprocess gewonnene Eisen, das in zwei Hauptgattungen, weisses und graues, unterschieden wird. Das weisse Roheisen ist krystallinisch-blättrig bis feinkörnig, von silberweisser Farbe und dem specifischen Gewichte 7,5, theils härter als gehärteter Stahl, theils eben so hart oder auch noch etwas weicher, sehr spröde und daher unter dem Hammer berstend, ohne einen Eindruck anzunehmen. Es ist bei geringerer Hitze schmelzbar als graues Roheisen, und wird längere Zeit vor dem völligen Schmelzen teigartig. Beim Erstarren dehnt es sich nicht so stark aus als das graue, füllt daher auch die Formen nicht so gut, und ist desshalb zum Guss weniger geeignet. Durch rasches Umschmelzen und Abkühlen wird es in seinen Eigenschaften nicht geändert, wohl aber nähert es sich dem grauen Roheisen, wenn man es von einer sehr hohen Temperatur ganz allmählig abkühlen lässt. Sein sämmtlicher Kohlenstoffgehalt ist chemisch verbunden, weshalb es sich auch, ohne Abscheidung von Graphitblättchen, mit Entwicklung übelriechenden Wasserstoffs in verdünnten Säuren auflöst. An feuchter Luft rostet es wegen seiner grösseren Dichtigkeit nicht so leicht, als graues Roheisen. Mit abnehmendem Kohlenstoffgehalte geht seine Structur aus der blättrigen in die strahlige und körnige über, zuletzt wird es sogar löcherig (Spiegelfloss, weissgaares, grelles, blumiges, luckiges Roheisen). — Das graue Roheisen ist grob- oder feinkörnig, dunkel- oder hellgrau, vom specifischen Gewichte 7,1, bei weitem nicht so hart und so spröde, als das weisse Roheisen, denn es lässt sich leicht mit Stahlwerkzeugen bearbeiten und nimmt auch vom Hammer Eindrücke an, ohne sogleich zu bersten. Es ist schwerer schmelzbar, als das weisse Roheisen und geht schneller in dünnen Fluss über, ohne vorher teigartig zu erweichen, auch dehnt es sich beim Erstarren stärker aus und ist daher das zum Guss geeignetste Roheisen (Gusseisen). Durch Umschmelzen und langsames Abkühlen bleibt es unverändert, geht aber in weisses Roheisen über, wenn man es plötzlich abkühlt. Längeres mässiges Erhitzen unter Luftabschluss (Tempern) nimmt ihm dann wieder Härte und Sprödigkeit. Von dem Kohlenstoffgehalte des grauen Roheisens ist der grösste Theil in Gestalt von Graphitschuppen eingemengt, der kleinere nur chemisch gebunden; daher scheiden sich auch beim Lösen in verdünnten Säuren unter Entwicklung übelriechenden Wasserstoffs Blättchen von Graphit aus. Graues Roheisen ist zum Rosten geneigter als weisses. Nach der Menge des eingemengten Graphits unterscheidet man übergaares, gaares und halbirtes Roheisen, welches letztere schon ein Gemenge von grauem und weissem Roheisen ist.

Beide Gattungen des Roheisens unterscheiden sich nicht durch den absoluten Gehalt an Kohlenstoff, sondern nur durch die Form, in welcher er in demselben vorkommt. Ausser ihm finden sich kleine Mengen Mangan, Kiesel, Phosphor und Spuren von Schwefel, Arsenik, Antimon, Kupfer und Zinn im Roheisen, welche untergeordneten Bestandtheile übrigens oft einen ändernden Einfluss auf die Beschaffenheit des Roheisens ausüben.

Der Hohofenprocess. Bei demselben wird das in den Eisenerzen enthaltene Eisen durch Kohlenoxyd reducirt, die den Erzen beigemengten erdigen Bestandtheile, welche die Schlacke bilden, zum Fluss gebracht und in der zu dieser Schmelzung nöthigen Hitze das Eisen mit Kohlenstoff vereinigt als geschmolzenes Roheisen gewonnen. Es ist daher zur Ausbringung des Eisens wesentlich nothwendig, dass sich ein gewisses Quantum flüssiger Schlacke erzeuge, welches die Berührung zwischen den unschmelzbaren Eisen- und

Kohlenstofftheilchen zu fördern und zugleich den Luftzutritt abzuhalten hat, durch welchen der Kohlenstoff verbrennen würde.

Die zur Eisengewinnung dienenden Erze sind nur Sauerstoffverbindungen, nämlich Magneteisenstein, Rotheisenstein, Brauneisenstein und Spatheisenstein, die jedoch niemals rein, sondern immer mit mehr oder weniger fremdartigen Einmengungen und ansitzenden oder eingesprengten Ganggesteinen oder Gebirgsarten zur Ausschmelzung kommen. Die Schlacke ist eine schmelzbare kiesel-saure Verbindung; es ist daher zuvor durch die Analyse (Erzprobe) zu ermitteln, welche zur Schlacke dienlichen Bestandtheile im Erze vorhanden sind. Quarz (Kieselsäure) ist eine ganz gewöhnliche Einmengung, ein häufiger Begleiter mancher Eisenerze, besonders des Magnet- und Rotheisensteins; nächst ihm kiesel-saure Thonerde in verschiedenen Gebirgsarten, wie Thon-schiefer, Schieferthon, namentlich im Rotheisenstein, Brauneisenstein (Thon-eisenstein) und manchem Spatheisenstein (thonigem Sphärosiderit). Werden nun solche Erze verschmolzen, so reducirt sich nicht alles Eisen, sondern ein Theil desselben bleibt mit Kieselsäure als kiesel-saures Eisenoxydul oder kiesel-saure Eisenoxydul-Thonerde verbunden und giebt als solche eine schwarze, schwere, leichtflüssige, aber eisenreiche Schlacke, wodurch also die Eisen-ausbeute wesentlich geschmälert wird. Anders aber verhält es sich, wenn stärkere Basen als Eisenoxydul gegenwärtig sind. Solche Basen sind Manganoxydul und Kalkerde. Das Mangan ist einmal, wenigstens in geringer Menge, fast immer in den Eisenerzen vorhanden, in grösster aber ist es als kohlen-saures Manganoxydul dem Spatheisenstein eingemengt; ausserdem kommt es aber auch in seinen verschiedenen Oxyden häufig mit den Eisensteinen, zumal dem Brauneisenstein, vor. Kohlen-saure Kalkerde (Kalkspath) findet sich als häufiger Begleiter des Rotheisensteins und Brauneisensteins, und ist wenigstens in geringer Menge dem Spatheisenstein immer beigemengt. Findet sich daher in dem Erze eine zur Sättigung der Kieselsäure hinreichende Menge Manganoxydul und Kalkerde vor, so erzeugen sich durch die Schmelzung kiesel-saure Manganoxydul-Thonerde und kiesel-saure Kalkerde-Thonerde, das Eisen geht nicht in die Schlacke, sondern wird vollständig reducirt und als Roheisen ausgebracht. Fast nie finden sich in einem Erze alle zur normalen Schlackenbildung nöthigen Bestandtheile; man mengt daher Erze verschieden-artiger Beimengungen in dem passenden Verhältnisse untereinander (Gattirung), und ersetzt nur dann das Fehlende durch Hinzufügung von Quarz, Kalkspath, Braunstein u. s. w. (taube Zuschläge), wenn die vorhandenen Erze eine zweck-mässige Gattirung nicht gestatten. Das bei der Gattirung und den Zuschlägen zu beobachtende Mengeverhältniss bestimmt sich durch die Beschaffenheit des zu erblasenden Roheisens, indem im Allgemeinen weisses Roheisen bei leicht schmelzbaren, graues bei schwer schmelzbaren Schlacken gewonnen wird. Die Eisenschlacken sind entweder Silicate oder Bisilicate, oder Gemenge von beiden; die ersteren sind leicht schmelzbarer, und um so mehr, je mehr Manganoxydul sie enthalten, die Bisilicate sind am strengflüssigsten, je manganfreier und kalk- und thonerdereicher sie sind. Man ist daher im Stande, durch mannigfache Ab-änderung der Gattirung und der Zuschläge aus denselben Erzen Roheisen von sehr verschiedener Beschaffenheit zu erzielen, indem man die Schmelzung beschleunigt oder erschwert, und dadurch das auszubringende Eisen einer niedrigeren oder höhern Temperatur aussetzt, wodurch es in Berührung mit Kohle weisses oder graues Roheisen wird. Was nun das Verhältniss der

Schlackenmenge zum Roheisen anlangt, so ist dasselbe zwischen gewissen Grenzen sehr wechselnd; es darf nicht so wenig da sein, dass dadurch die Schmelzung beeinträchtigt oder gar das Roheisen der Luftereinwirkung ausgesetzt würde, es erspart aber auch viel Brennmaterial, wenn man möglichst grösste Eisenausbeute bei möglichst kleinster Schlackenmenge zu erlangen sucht.

Die zu verschmelzenden Erze werden der leichtern Zerkleinerung oder der Austreibung flüchtiger Substanzen wegen entweder nur längere Zeit der Luft und besonders der Winterkälte ausgesetzt, oder in Haufen oder Röstöfen mit etwas Brennmaterial abgeröstet. Hierauf werden sie zum Hohenofen befördert. Dieses ist ein doppelt-kegelförmiger Schachtofen von 30 bis 50 Fuss Höhe, in dessen untern Theil (das Gestell) mittelst eines Gebläses (am besten warme) Luft von zwei oder drei Seiten eingeblasen wird. Die vierte Seite ist entweder offen und zum Ausschöpfen des Roheisens eingerichtet (eigentlicher Hohofen mit offener Brust), oder ganz vermauert und nur mit einem Abstich versehen (Blauofen mit geschlossener Brust). Beim Beginn einer Schmelzung (Campagne), welche so lange dauert, als es der Zustand des Ofens erlaubt, wird letzterer zuerst langsam angewärmt, dann die mit Zuschlägen versehene Gattirung schichtenweis mit Kohlen (Holzkohlen oder Kokes, allein oder mit Steinkohlen gemengt) durch die obere Oeffnung des Ofens (die Gicht) aufgegeben und der Gebläsewind nach und nach bis zur grössten Pressung verstärkt. Langsam rutscht die Beschickung im Ofenschacht hinunter, der durch Aufgeben neuer Schichten von Erz und Kohle (Gichten) voll gehalten wird, und gelangt endlich in die Nähe der einströmenden Luft (Formgegend), wo der Culminationspunkt der Hitze ist, und die Schmelzung sowohl der Schlacke als des Roheisens erfolgt, welches letztere in den untern Raum des Gestells (den Eisenkasten, Heerd) herabsinkt und von der flüssigen Schlacke bedeckt wird. Ist der Heerd gefüllt, so wird durch Oeffnen des Abstichs (Abstechen) zuerst das Roheisen und dann die Schlacke abgelassen, oder (beim eigentlichen Hohenofen) auch die Schlacke vom Heerde abgezogen und dann das Roheisen ausgeschöpft.

Der im Hohenofen vorgehende Process ist im Allgemeinen folgender. In der Formgegend wird aller Sauerstoff der eingeblasenen Luft durch die Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt, auch durch die Einwirkung des Stickstoffs auf das in der Kohle enthaltene Kali dampfförmiges Cyankalium erzeugt, welche beiden Verbindungen den Eisenoxydgehalt des in grösserer Höhe befindlichen glühenden Erzes zu Metall reduciren und sich dabei in Kohlensäure, Stickstoffgas und kohlen-saures Kali verwandeln, welches letztere mit der Beschickung abwärts gehend die Bildung von Cyankalium auf's Neue veranlasst. Ausserdem entwickelt sich in jener Ofengegend die Kohlensäure aus dem Kalksteinzuschlage oder Gehalte, zu der sich in grösserer Höhe auch diejenige gesellt, welche aus dem Erze ausgetrieben wird, falls dasselbe nicht vorher geröstet worden sein sollte. Dazu treten Wasserdämpfe aus ungeröstetem Erze, Wasserstoffgas, Grubengas, kohlen-saures und Kohlenoxydgas, theils als Destillationsproducte der nie vollständig verkohlten Holzkohlen und Kokes, theils durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf die glühenden Kohlen entstanden. Bei theilweiser Steinkohlenbeschickung wird die Dampf- und Gasentwicklung nach oben immer reichlicher, weil zu dem Genannten noch Ammoniakgas, Schwefelwasserstoffgas, ölbildendes Gas und Theerdämpfe hinzukommen. Je reichlicher diese Dampfentbindung stattfindet und je mehr

Wärme durch sie verschluckt wird, desto niedriger muss die Temperatur der Beschickung in den darüber befindlichen Ofenstellen sein, und desto tiefer also auch die Ofengegenden liegen, in denen die beschriebenen Prozesse vor sich gehen. Wegen der hygroskopischen Feuchtigkeit der Beschickung sind die Hohofengase dicht unter der Gicht zwar am wasserreichsten, aber doch noch so brennbar, dass sie eine ansehnliche Gichtflamme bilden, durch welche bei Holzkohlen 70 pct., bei Steinkohlen aber gar über 80 pct. des gesammten Brennmaterials verloren gehen.

Man benutzte daher schon seit einiger Zeit die Gichtflamme, um in besondern, neben der Gicht gelegenen Oefen mit im Zickzack laufenden eisernen Röhren die hindurchgeführte Gebläseluft zu heizen; auch gebräuchte man dieselbe zur Dampfkesselheizung oder zur Holzverkohlung, die in neben die Gicht gebauten Oefen oder in drehbaren Blechtrommeln vorgenommen wurde.

Später erkannte man die Möglichkeit, dem Hohenofen, ohne seinen Gang zu stören, in einer gewissen Tiefe einen Theil seiner brennbaren Gase zu entziehen, und gründete darauf die Anwendung derselben zum Betriebe von Weiss-, Puddel- und Schweissöfen, die bis dahin einer besondern Feuerung bedurften, indem man dennoch im Stande war, die Gichtflamme zu einem Theil der frühern Benutzungen zu gebrauchen.

Die Stelle, an der die brennbaren Gase aus dem Hohenofen abgeleitet werden müssen, liegt nach dem Baue und Betriebe des Ofens und der Natur der Erze und des Brennmaterials bald höher, bald tiefer. Die Gase müssen bereits die Reduction der Erze vollendet haben, weil sonst sich Rohgang des Ofens einstellt (wodurch die Schlacke eisenhaltig wird), sie dürfen aber auch nicht der Stelle entzogen werden, wo die trockne Destillation des Brennmaterials stattfindet, damit diese durch Fortleitung der erhitzten Gase nicht gestört wird; ebenso wenig eignet sich das dicht unter der Gicht befindliche, viel Kohlensäure und Wasserdampf enthaltende Gasgemenge eines Holzkohlenhohenofens zur Benutzung. Bei letzterm sammelt man die Gase über der Stelle, an der die Reduction beginnt. In einem Hohenofen, in dem Steinkohlen (halbverkohltes Holz) angewandt wird, fängt man dagegen die Gase am besten dicht unter der Gicht auf, weil sie da durch das Hinzutreten der Destillationsproducte des Brennmaterials an brennbaren Gasen sehr reich sind, wiewohl sie auch viel Wasserdampf enthalten. In dem geeigneten Querschnitt des Schachtes werden die Gase entweder durch mehrere Oeffnungen oder durch eine kreisförmige Rinne, in welcher eine Oeffnung liegt, abgeleitet und durch eine Röhre zum Ort ihrer Bestimmung geführt.

Die Eisengiesserei. Zur Anfertigung von Gusswaaren gebraucht man gaares, halbirtes und grelles Roheisen. Das geeignetste für Gegenstände, die einer weitem mechanischen Bearbeitung unterworfen werden, ist das sogenannte gaarflüssige Roheisen, das ein hellgrauen, etwas glänzenden und feinkörnigen Bruch hat. Je gaarer das Roheisen ist, je mehr Graphit es also beim Erkalten ausscheidet, desto weniger taugt es für grosse Güsse, von denen man Haltbarkeit verlangt, kann aber noch für kleine Sachen gebraucht werden, die in der Form schnell erstarren. Halbirtes Roheisen wird aus diesem Grunde schon leicht an den Rändern weiss und eignet sich desshalb mehr für grosse, als für kleine Gegenstände; ein stark weissgeflecktes halbirtes Eisen oder ein sogenanntes dünngrelles Roheisen wird schon sehr hart und kann daher nur bei



Gussstücken von sehr grossem Inhalt Anwendung finden, da diese langsam auskühlen. Dickgrelles Roheisen von silberweissem, feinkörnigem Bruche besitzt zum Vergiessen einen zu geringen Grad von Dünnfüssigkeit, wird aber seiner grossen Härte wegen zu einfach geformten Gegenständen, wie Ambossen, Hämmern u. s. w. noch angewandt.

Das Modell der abzugießenden Gegenstände wird entweder in wenig thonigen Sand, der mit etwas Kohlenstaub gemengt und schwach befeuchtet ist, oder in thonhaltigern, bildsamern mit Kohlenstaub gemengten Sand (Masse), der von eisernen Kasten zusammengehalten wird, abgeformt, oder, wie es bei hohlen Gegenständen üblich ist, es wird aus einem Gemenge von Lehm und Kuhhaar oder Pferdemist auf eisernen Spindeln der Kern gebildet, um welchen das Metall gegossen werden soll, auf diesen ein Anstrich von nassem Kohlenstaub, dann ein Lehmüberzug von der Metallstärke, wiederum ein Anstrich von Kohlenstaub aufgetragen, und um diesen, von eisernen Ringen und Schienen gestützt, der Mantel geformt, worauf letzterer abgehoben, der Lehmüberzug entfernt und die so gewonnene Hohlform zusammengesetzt wird. Man unterscheidet daher Sand-, Massen- und Lehmformerei. Nur Gegenstände, die an der Oberfläche sehr hart werden sollen (Hartgüsse), giesst man in starken gusseisernen, vorher beräucherten Formen (Schalenguss).

Die Güsse werden entweder unmittelbar aus dem Hohenofen vorgenommen, oder das in Barren geformte Roheisen wird in Flamm-, Kupol- oder Tiegelöfen umgeschmolzen und aus diesen entweder direct durch den Abstich in die in der Dammgrube oder im Sande des Hüttenbodens befindlichen Formen geleitet, oder aus eisernen, mit Lehm ausgeschmierten Löffeln und Pfannen oder feuerfesten Thontiegeln in die Formen gegossen.

Kleinere Eisengusswaaren, welche durch das zu schnelle Abkühlen in den Formen zu hart geworden sind, pflegt man, durch Einpacken in Asche, Sand u. s. w. vor dem Luftzutritt geschützt, eine Zeitlang auszuglühen (tempern), um sie weicher und minder spröde zu machen, was namentlich für die weitere mechanische Bearbeitung erforderlich ist.

Das Emailiren gusseiserner Wirthschaftsgeräthe geschieht auf der mit sehr verdünnter Schwefelsäure gebeizten und mit Sand gescheuerten Oberfläche durch Auftragen einer aus gemahlener Quarzfritte (Quarz und Borax), weissem Thon und Wasser gemengten Grundirung, die mit leichtflüssigem Glaspulver (weissem Glas und Borax) bestäubt wird, und durch Einbrennen in Muffeln nach gehörigem Trocknen.

Geschwärzt werden Gusswaaren entweder durch Abreiben mit nassem Graphitpulver, wenn sie in der Hitze dienen sollen (Oefen), oder durch Ueberziehen mit schwarzem Lack oder Firniss, wenn sie bei der Benutzung nicht zu warm werden.

Das Stabeisen, durch den Eisenfrischprocess aus dem Roheisen gewonnen, nähert sich in seinen Eigenschaften denen, die oben vom reinen Eisen angegeben wurden, erleidet aber durch die geringen, aus dem Roheisen abstammenden Beimengungen nicht ganz unerhebliche Aenderungen. Es hat im Mittel das specifische Gewicht 7,7, enthält  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{2}$  pct. Kohlenstoff und oft kleine Mengen Phosphor, Kiesel und Schwefel. Je weniger Kohlenstoff im Stabeisen enthalten ist, desto weicher und zäher, je mehr, desto härter und spröder ist dasselbe. Dieselbe Veränderung etwa bringt der Kiesel hervor. Hart und kaltbrüchig wird es durch einen Phosphorgehalt (wenigstens  $\frac{2}{3}$  pct.)

weich und kaltbrüchig durch hin und wieder eingemengten Glühspan; es lässt sich dann glühend, nicht aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur biegen, ohne zu brechen. Hart und rothbrüchig wird das Stabeisen selbst schon durch  $\frac{1}{25}$  pct. Schwefel; es lässt sich dann wohl kalt biegen, aber nicht in der Glühhitze verarbeiten. Stabeisen, dessen Kohlenstoffgehalt unter dem Maximum liegt, wird, glühend abgelöscht, nicht härter, wohl aber solches, das durch die Höhe seines Kohlenstoffgehaltes schon an den Stahl grenzt. Das Stabeisen unterscheidet sich also durch seine Geschmeidigkeit, seine Schweissbarkeit und Unschmelzbarkeit im Hohenofenfeuer vom Roheisen, und durch die letzte jener drei Eigenschaften und seine Unfähigkeit sich härten zu lassen, vom Stahl. Je weniger Kohlenstoff das Stabeisen enthält, desto weniger ist es fähig, magnetisch zu bleiben; kohlereiches Stabeisen behält aber immer grössere oder geringere Spuren von darin erregtem Magnetismus.

Der Eisenfrischprocess. Es giebt verschiedene Methoden der Darstellung des Stabeisens, theils unmittelbar aus dem Erze, theils aus Roheisen. Die erstere erfordert sehr reiche und reine Erze und bringt nur einen Theil des Eisens, aber in vorzüglicher Qualität, aus. Sie ist unter dem Namen der catalonischen Frischschmiede bekannt und nur noch in einigen Gegenden Spaniens und des südlichen Frankreichs üblich. Auf einem niedrigen, mit Gebläse versehenen Heerde werden Kohlen vor die Form und mit Kohlen bedecktes, gepulvertes und vollständig geröstetes Erz gegenüber gebracht, durch das Kohlenoxydgas letzteres reducirt, wobei ein sehr basisches kieselsaures Eisenoxydul (Gaarschlacke) als geschmolzene Masse sich erzeugt, ein geschmiedeter Eisenstab, mit dem das reducirte Eisen zusammenschweisst (Anlaufkolben), hineingesteckt und öfter darin umgedreht, bis er eine hinreichende Dicke erlangt hat, um unter dem durch Wasser bewegten Hammer weiter bearbeitet zu werden. Man wendet dasselbe Verfahren auch auf deutschen Frischfeuern an, um aus Eisenabfällen aller Art, mit Zusatz von Glühspan, Hammerschlag oder Eisenerz durch Anlaufkolben ein sehr weiches und dehnbares Schmiedeeisen zu erhalten.

Bei weitem am verbreitetsten ist die Frischarbeit aus Roheisen. Es eignet sich dazu seiner teigigen Beschaffenheit im geschmolzenen Zustande halber das weisse Roheisen und ganz besonders das kohlenstoffarme luckige. Steht daher nur graues Roheisen zu Gebote, wie auf solchen Hütten, die auch Giesserèi aus dem Hohenofen betreiben, so wird dasselbe durch den auf dem Hartzerrrennheerde oder im Weisssofen vorzunehmenden Reinigungsprocess (Affinirung oder Raffinirung) zuvor in weisses Roheisen (Feineisen) verwandelt. Auf dem Hartzerrrennheerde wird das graue Roheisen unter einer Kohlendecke eingeschmolzen, durch das Gebläse eine Zeitlang im Treiben erhalten, um Schwefel, Phosphor und Kiesel wenigstens theilweise fortzubrennen, dann in einen breiten Tiegel abgestochen, und nach dem Aufgiessen von Wasser die erstarrte Oberfläche als Scheibe (Blattel) abgerissen. — Der Weisssofen dient zu demselben Zwecke, indem das eingesetzte Roheisen unter Kohlenbedeckung durch Mitwirkung eines Gebläses niedergeschmolzen, und nach einigem Treiben in gusseiserne, mit Lehm ausgestrichene und durch Wasser gekühlte Formen, in denen es schnell erstarrt, abgestochen wird.

Ehedem wurde das Frische überall auf dem Frischheerde (Weichzerrennfeuer) bewirkt. Dieser hat auf der linken oder rechten Seite ein Gebläse, dessen Form schief in einen aus fünf starken Gussplatten construirten Kasten

— das Feuer — gerichtet ist. In diesem Kasten wird das zu verfrischende Roh- oder Feineisen, unter Zusatz eisenreicher Schlacke (Gaarschlacke) und Bedeckung von Holzkohlen eingeschmolzen, die kieselsäurereicher gewordene, dünnflüssige Rohschlacke (Eisenoxydulsilicat) von Zeit zu Zeit abgelassen, durch mehrmaliges Aufbrechen (Rohaufbrechen) die Wirkung des an der Aussenseite des Eisens entstehenden Eisenoxyduloxyds auf den im Innern befindlichen Kohlenstoff (Phosphor, Kiesel, Schwefel) befördert, wobei immer eisenreicher werdende Schlacke (Gaarschlacke) sich erzeugt, und wenn sich durch das letzte Aufbrechen (Gaaraufbrechen) die Zähigkeit des Eisens zu erkennen giebt, das beim Niedersinken zusammenschweisende Eisen (der Deul, die Luppe) aus dem Feuer gehoben und unter dem durch Wasser bewegten Hammer durch Auspressen von allem Glühspan (Schwahl) befreit, verdichtet und weiter ausgeschmiedet.

Das zeitraubende Heerdfrischen, das mehr Brennmaterial consumirt und eine geringere Eisenaubeute liefert, ist überall, wo die Eisenproduction in einem ausgedehnten Maassstabe betrieben wird, durch das in England zuerst angewandte Frischen in Flammöfen, das Puddlingfrischen oder Puddeln, verdrängt worden. Auf dem mit schwer schmelzbarer Schlacke ausgeschlagenen Heerde des Puddelofens wird das zu verfrischende Feineisen aufgesetzt und durch Steinkohlenfeuer, dessen Flamme über den überwölbten Heerd weg zu einem hohen Schornsteine zieht, zum Niederschmelzen gebracht. Man arbeitet dann das obenauf erzeugte Eisenoxyduloxyd mit der flüssigen Eisenmasse nach allen Richtungen durch, wobei das frische Eisen durch Kohlenoxydentwicklung sich stark aufbläht. Nach dem Zurücksinken bricht man die Masse auf, lässt die einzelnen Stücke von allen Seiten sich gehörig erhitzen und formt dann durch Umherwälzen auf dem Heerde mehrere Ballen daraus, die man des Heissbleibens wegen in die Nähe der Feuerbrücke schiebt. Ein Ballen nach dem andern wird nun hervorgehoben, unter einer Hebelpresse oder einem Dampfhammer zur Luppe geformt und zwischen den ausgekehrten Präparirwalzen zu Eisenstäben oder Eisenbahnschienen fertig gewalzt. — Da im Allgemeinen das auf diese Weise dargestellte Puddeleisen noch zu viel eingemengten Glühspan enthält, so werden zur Bereitung eines bessern Stabeisens die gewalzten Stäbe mit einer durch Wasser oder Dampf bewegten Scheere in Stücke geschnitten, diese zu Packeten mit Draht verbunden, in einem besondern Flammofen (Schweisssofen) bis zur vollen Weissgluth gebracht und dann unter den Walzen zu Eisenstäben ausgereckt.

Eine eigenthümliche Art der Stabeisenbereitung ist noch das Adouciren kleiner Gusseisenartikel, denen man durch Glühen in einer Umgebung von Eisenoxyd den Kohlenstoff entziehen kann. Am besten eignet sich halbrirtes Roheisen zur Anfertigung solcher weich zu machenden Gegenstände. Die rohen Gusswaaren werden in feuerfesten Thonkästen in Pulver von Rother Eisenstein oder Glühspan (Hammerschlag) eingepackt, die Deckel verklebt und dann in einem Flammofen einem mehrtägigen Glühfeuer ausgesetzt. Nicht zu starke Gegenstände nehmen durch diese Behandlung eine sehr grosse Weichheit an.

Zwei Stücke Schmiedeeisen vereinigt man am dauerhaftesten durch Erhitzen bis zur Weissgluth und Zusammenhämmern (Schweissen), minder dauerhaft durch Löthen mit Kupfer oder Messing, das man in Gestalt eines dünnen Blechs zwischen die blank gefeilten Eisenflächen bringt, beide Stücke durch

Draht verbindet, die Löthstelle mit einem Gemenge von Lehm und Pferdemist bedeckt und dann das Ganze bis zum Schmelzen des Loths in der Schmiedesse erhitzt.

Eisenkitt zum Verkitten eiserner Gegenstände, die auch Erhitzung vertragen, bereitet man aus Eisenfeilspänen, die mit etwas Salmiak und Schwefelblumen vermengt, mit Wasser und ein wenig Essig befeuchtet und in die zu verkittenden Fugen gestrichen werden; nach einigen Tagen ist der Kitt fest und hat sich innig mit dem Eisen verbunden.

Der Stahl ist Eisen, das über  $\frac{1}{2}$  und unter 1,7 pct. Kohlenstoff und häufig Spuren von Mangan, Kiesel, Phosphor und Aluminium enthält. Je geringer sein Kohlenstoffgehalt ist, desto schmied- und schweisbarer ist derselbe, aber auch desto weicher und stabeisenähnlicher; je höher, desto weniger lässt er sich schmieden und schweissen und desto mehr nähert er sich dem Roheisen. Bei einem Gehalte von etwa  $1\frac{1}{2}$  pct. Kohlenstoff ist er schmelzbarer als Stabeisen, aber minder schmelzbar, als graues Roheisen (Gussstahl). Weicher (langsam abgekühlter) Stahl lässt sich mit gehärteten Stahlinstrumenten bearbeiten und besitzt eine Härte, die der eines kohlereichen Stabeisens sich nähert. Sein specifisches Gewicht ist 7,8 bis 7,9, sein Bruch feinkörnig, graulichweiss und wenig glänzend. Wird er aber rothglühend in kaltem Wasser abgelöscht, so nimmt er eine bedeutende Härte, Sprödigkeit und Elasticität an und ist dann in seiner Dichtigkeit und Structur verändert. Sein specifisches Gewicht ist dann 7,6 bis 7,7, sein Bruch äusserst feinkörnig, fast dicht, lichtgrau und matt. Er besitzt in diesem Zustande eine bedeutende Fesselungskraft für den Magnetismus und ist höchst politurfähig. Da er alsdann für die meisten Anwendungen zu spröde ist, so nimmt man ihm durch mässiges Erhitzen einen Theil seiner Sprödigkeit, aber auch seiner Härte, was man nach den Farben beurtheilt, welche seine blanke Oberfläche bis zur völligen Oxydation (schwarz) durchläuft. Diese Farbenreihe beginnt bei  $+215^{\circ}$  C. mit Strohgelb, worauf Dunkelgelb, Purpurroth, Violett und Blau folgen. Durch Glühen an der Luft überzieht sich der Stahl zwar weniger mit Glühspan, als das Stabeisen, aber er verliert allmählig Kohlenstoff und wird eisenartiger; besonders wird der Gussstahl dadurch verdorben. Man glüht daher beim Härten den Stahl unter Luftabschluss (mit Bierhefe oder Mehlbrei überzogen, auch in Kohlenpulver gepackt) und wirft ihn dann in Wasser. Gussstahl schweisst man daher auch nicht in der Weissglühhitze, in welcher erst der die Verbindung hindernde Glühspan schmilzt und sich durch Hämmern auspressen lässt, sondern man bewirkt die Entfernung des Glühspans durch Auflösen in geschmolzenem Borax, in welchem Falle die Schweissung sich in dunkler Kirschrothgluth bewerkstelligen lässt. Bei manchen Anwendungen ist es vorthellhaft oder nothwendig, Stahl mit Eisen innig zu verbinden, man pflegt dann gewöhnlich kohleärmeren und darum schweisbaren Stahl auf die gewöhnliche Weise, oder Gussstahl nach dem eben angegebenen Verfahren mit dem Eisen zusammenschweissen. Langsam abgekühlter Gussstahl giebt seine Structur durch eigenthümliche Zeichnungen (Damascirung) zu erkennen, welche entstehen, wenn seine Oberfläche mit einer schwachen Säure (z. B. durch Essig stark verdünnter Salpetersäure) angeätzt wird. Eine ganz besonders schöne Damascirung zeigt der ostindische, aluminiumhaltige Wootz; aber auch durch Zusammenschweissen von Stäben verschiedenartigen Stahls oder Eisens kann man ein Product erhalten, das durch Aetzen eine aus gewundenen Streifen

bestehende Damascirung giebt. Durch Umschmelzen verbessern sich die Eigenschaften des Gusstahls; er wird specifisch schwerer, also dichter und sein Gefüge gleichförmiger. Früher glaubte man diese Wirkung einer äusserst kleinen Menge Silbers zuschreiben zu müssen, welche man beim Umschmelzen zusetzte; daher der Name Silberstahl für die beste Gusstahlsorte gebraucht wird. Der Stahl rostet an der nassen Luft weniger leicht als das Stabeisen, aber leichter als das Roheisen, und verhält sich sonst wie Stab- und Roheisen gegen die chemischen Einflüsse.

Es giebt zwei Methoden der Stahlfabrikation, aus Roheisen durch Entziehung von Kohlenstoff — Schmelz- oder Rohstahlfabrikation — und aus Stabeisen durch Mittheilung von Kohlenstoff — Cäment- oder Brennstahlfabrikation.

Die Schmelz- oder Rohstahlfabrikation. Es wird dazu ein hauptsächlich aus Spatheisenstein erblasenes blumiges Roheisen oder Spiegeleisen genommen, dem man strahliges und weisses Roheisen zusetzt. Auf einem dem Frischeerde ähnlichen Heerde schmilzt man nun entweder das Rohstahleisen mit Glühsparn zusammen, kühlt es mit Wasser, reisst es in Scheiben und bringt diese im Feuer durch Glühsparnzuschlag so zur halben Gaare, dass sich die Masse stets hart anfühlt, worauf sie unter dem Hämmer verdichtet, in Stücke geschroten und zu Stäben ausgeschmiedet wird (Brescianschmiede); oder man schmilzt nach und nach 5 bis 6 Stücke des aus verschiedenen Sorten zusammengeschmolzenen Rohstahleisens so ein, dass jedes Stück erst einen gewissen Grad von Gaare erlangt hat, ehe das nächste zugesetzt wird, worauf man den Rohstahlklumpen von der Mitte aus in Stücke zerhaut und diese zu Stäben ausschmiedet (Siegensche Rohstahlschmiede). Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 pct. vom Gewichte des angewandten Rohstahleisens. Die Stäbe werden gehärtet und mit dem Handhammer auf dem Amboss von den Enden an in Stücke zerschlagen, so weit es angeht; die härtere Sorte macht den eigentlichen Stahl oder Edelstahl aus, die nicht zerschlagbaren Enden werden Mock (in Steyermark) oder Mittelktr (in Siegen) genannt. Von jenem gewinnt man etwa  $\frac{3}{4}$ , von diesem  $\frac{1}{4}$  der ganzen Stahlstäbe. Wegen der ungleichförmigen Mischung des Schmelzstahls wird derselbe durch das sogenannte Gärbn raffiniert (Gärbstahl). Man bindet nämlich Packete aus den abgeschlagenen Stücken der Stäbe, bringt sie in einem Ofen zur Schweisshitze, und bildet aus jedem Packet durch Ausschmieden einen Stab. Dadurch, dass man mit den so gewonnenen Stäben denselben Vorgang noch einmal wiederholt, erhält man zweimal gegärbten (raffinirten) Stahl. — Man wendet die beiden Stahlarten hauptsächlich zur Verfertigung von solchen Schneideinstrumenten an, deren Schneide hart und doch nicht sehr spröde sein darf, und deren Rücken einen hohen Grad von Zähigkeit besitzen muss, wie Sensen und Sicken. Zur Schneide wendet man Stahl, zum Rücken Mock oder Mittelktr an, und vereinigt beide durch Schweissen.

Bisweilen verwandelt man eiserne Gegenstände, deren äussere Oberfläche hart sein soll, durch ein dieser Stahlfabrikationsmethode verwandtes Verfahren in Stahl. Man macht nämlich das Eisen rothglühend, taucht es eine Zeitlang in flüssiges Roheisen und schreckt es dann in Wasser ab.

Die Cäment- oder Brennstahlfabrikation. Es dient dazu am besten ein kohlereiches, hartes Stabeisen (Bandeisen), welches im Cämentstahlöfen in langen feuerfesten Thonkästen zwischen Holzkohlenpulver und mit einer Schicht

feinen Sandes bedeckt, einer etwa achttägigen Glühhitze (ungefähr Kupferschmelzhitze) ausgesetzt wird. Nach mehrtägigem Abkühlen nimmt man die äusserlich mit vielen Blasen bedeckten (daher Blasenstahl), im Innern grobkörnigen und der breiten Seitenfläche parallel rissigen Stäbe heraus, schlägt die kohlenreichen Enden, welche zum Gussstahl verwendet werden, ab und raffinirt die Mittelstücke durch Gärben, was sich schwieriger bewerkstelligen lässt, als beim Schmelzstahl.

Die Gussstahlfabrikation. Sie beschäftigt sich mit der Umschmelzung des kohlereichern Stahls und gebraucht dazu gewöhnlich Blasenstahl. Das Schmelzen wird in feuerfesten Thontiegeln mit Thondeckel vorgenommen, deren gewöhnlich zwei in jedem der unter dem Hüttenboden liegenden und mit hohem Schornstein versehenen Tiegelöfen stehen. Die in Stahlstücken bestehende Beschickung der Tiegel (etwa 30 Pfund in jedem) bedarf einer vierstündigen Weissgluht zur Schmelzung, worauf der Tiegel mit einer Zange herausgehoben und in die mit Steinkohlentheer ausgestrichenen gusseisernen Barrenformen entleert wird. Durch Ausschmieden in dunkler Glühhitze giebt man den Gussbarren die gewünschte Form.

Kleinere eiserne Gegenstände werden oftmals durch eine Art von Cämentation, das sogenannte Einsatzhärten, oberflächlich in Stahl verwandelt, um sie äusserlich härter und dadurch politurfähiger zu machen. Es geschieht dies dadurch, dass man sie zwischen Kohlenpulver (von Holzkohle, Horn oder Leder, gemengt mit Russ, Asche oder Kochsalz) in eine verschmierte Eisenblechbüchse packt, darin längere Zeit glüht und sie dann in kaltes Wasser wirft. Aufstreuen von Hornspänen, oder besser Blutlaugensalz, auf glühendes Eisen und Ablöschen in kaltem Wasser bewirkt dasselbe, nur noch oberflächlicher.

Verbindungen des Eisens mit dem Schwefel. Beide Stoffe verbinden sich in mehreren Verhältnissen, von denen man einige durch directe Verbindung des Eisens (Stabeisen oder Stahl, aber nicht Roheisen) in der Glühhitze, oder durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf nassem Wege erhalten kann.

1. Das Einfach-Schwefeleisen,  $\text{Fe}$ , ist graugelblich, metallglänzend, spröde und pulverisirbar, in starker Glühhitze schmelzbar, und entsteht, wenn Eisenblech in Schwefelgas geglüht wird. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällen eines Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalzes durch Schwefelwasserstoffammoniak, als schwarzen, an der Luft durch Oxydation schnell braun werdenden Niederschlag. Es löst sich in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und ohne Abscheidung von Schwefel zu einem Eisenoxydulsalz auf; das auf nassem Wege dargestellte schneller als das auf trockenem Wege bereitete, wesshalb letzteres auch zur Schwefelwasserstoffentwicklung benutzt wird.

2. Das Doppel-Schwefeleisen,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , bildet zwei isomerische Mineralien, den Schwefelkies, welcher in Würfeln und Halbviermalsechseckern krystallisirt, lebhaft metallglänzend und speisgelb gefärbt ist, und den Wasserkies, der in zweigliedrigen niedrigen Säulen vorkommt, geringeren Glanz und grünlich graugelbe Farbe hat. Künstlich erhält man es durch längeres Erhitzen von Eisenoxyd oder kohlenurem Eisenoxydul in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas, doch noch unter der Glühhitze, mit Bei-

behaltung der Form der angewandten Eisenverbindung; oder durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak bis etwas über die Temperatur, wobei letzterer sublimirt, als sehr kleine metallglänzende Achteflächner und Würfel. Das Doppel-Schwefeleisen ist in verdünnten Säuren unauflöslich; in härteren, grösseren Massen und in Krystallen ist es luftbeständig; manche stänglige Varietäten aber und in porösen Mineralien (Stein- und Braunkohlen, Alaunerde) fein eingesprengtes oxydiren sich an feuchter Luft unter Wärmeentwicklung (die sich unter Umständen bis zum Glühen steigern kann und Gruben- und Erdbrände veranlasst) zu wasserhaltigem schwefelsaurem Eisenoxydul und freiem Schwefelsäurehydrat, womit Aufblähen und Zerfallen verbunden ist. Durch gelinderes Glühen unter Luftabschluss wird das Doppel-Schwefeleisen eine Verbindung von Einfach- mit Anderthalb-Schwefeleisen ( $\text{Fe}^{\delta}\text{Fe}$ ), durch stärkeres Einfach-Schwefeleisen unter Verlust von weniger oder mehr Schwefel. Jene Verbindung kommt im Mineralreich als Magnetkies selten in sechsgliedrigen Krystallen und häufiger in derben und körnigen Massen von tombackbrauner Farbe, Metallglanz und magnetischen Eigenschaften vor, und bildet sich auch häufig bei der Darstellung des Einfach-Schwefeleisens durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel. Sie löst sich in verdünnten Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von etwas Schwefel als Eisenoxydulsalz auf. — Den Schwefelkies gebraucht man zur Schwefelgewinnung, zur Darstellung von schwefliger Säure; ihn und den Magnetkies zur Bereitung des Eisenvitriols.

Verbindung des Eisens mit dem Phosphor.

Das Phosphoreisen,  $\text{Fe}^4\text{P}$ , ist stahlgrau, sehr hart und spröde, weit leichter schmelzbar als Roheisen, unangreifbar durch kalte concentrirte oder verdünnte Säuren und selbst in erhitzter starker Salpetersäure oder Königswasser nur langsam auflöslich. Es findet sich mit Phosphornickel verbunden in manchen meteorischen Eisenmassen eingesprengt, ist in kleiner Menge in manchem Roheisen (z. B. aus Raseneisenstein erblasenem) und in noch geringerer in kaltbrüchigem Stabeisen enthalten; und kann durch Glühen von phosphorsaurem Eisenoxydul mit Kohle, oder durch Zusammenschmelzen von Eisenfeilspänen, Knochenasche, Kohle und Sand dargestellt werden.

### Das Uran. *Uranium*. U. 742,88.

Vorkommen. Das Uran findet sich nur selten und zwar immer im oxydirten Zustande, am häufigsten noch ist das Oxyduloxyd (Uranpecherz), weit seltener einige Salze desselben.

Eigenschaften. Das Uran ist eine dunkelgraue, gesinterte Masse, die sich in trockner Luft unverändert hält und von kaltem Wasser nicht oxydirt wird, bei mässigem Erhitzen unter lebhaftem Funkenprühen zu Oxyduloxyd verbrennt und in verdünnten Säuren unter Wasserstoffgasentwicklung sich als Oxydulsalz löst. Man erhält es durch Erhitzen des völlig trockenen Uranchlorürs mit Kalium und Ausziehen des Kaliums mit Wasser.

Verbindungen des Urans mit dem Sauerstoffe. Es hat zwei Oxyde, ein Oxydul und ein Oxyd.

1. Das Uranoxydul,  $\text{U}$ , ist ein schwarzes krystallinisches oder braunes Pulver, das in kalter und heisser verdünnter Salz- und Schwefelsäure

mlöslich ist, sich aber in kochender concentrirter Schwefelsäure als grünes Oxydulsalz und in Salpetersäure als grünlichgelbes Oxydsalz auflöst. Alkalien und Ammoniak fallen aus den Oxydulsalzen rothbraunes Uranoxydulhydrat, das an der Luft sich in schwarzgrünes Oxyduloxydhydrat umwandelt. Durch Erhitzen an der Luft verglimmt das Oxydul zu Oxyduloxyd. Man erhält es durch Abdampfen der Auflösung des Uranchlorürs in Wasser, wobei Salzsäure entweicht, oder durch Glühen fein zerteilten Oxyduloxyds in trockenem Wasserstoffgas, oder krystallinisch durch Glühen des basischen Kaliumuranchlorids in Wasserstoffgas, oder durch Schmelzen desselben mit Salmiak und Kochsalz.

2. Das Uranoxyd,  $\ddot{U}$ , ist ein ziegelrothes Pulver, das durch Glühen Oxyduloxyd wird und aus dem Oxydhydrat durch Erhitzen bis auf  $+ 300^{\circ}C$ . entsteht. Das Uranoxydhydrat,  $\ddot{H}\ddot{U}$ , ist ein citrongelbes Pulver, das man durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Uranoxyd mit Alkohol bis zur Entwicklung von Salpeteräther und Ausziehen des noch unveränderten salpetersauren Salzes mit Wasser erhält. Die Salze des Uranoxyds sind gelb gefärbt; Alkalien und Ammoniak fallen daraus (wenn keine nichtflüchtigen organischen Stoffe beigemischt sind) gelbes wasserhaltiges Uranoxyd-Alkali oder Uranoxyd-Ammoniak, wodurch sich die Hinneigung des Uranoxyds zum elektronegativen Charakter zu erkennen giebt. Auch vereinigt sich das Uranoxyd in seinen Salzen nach Art der Doppelsäuren meist nur mit einem Mischungsgewicht der Säure und verbindet sich mit Salzsäure zu einem basischen Uranchlorid.

Das Uranoxyduloxyd,  $\ddot{U}\ddot{U}$ , ist ein grünlichschwarzes Pulver, das von verdünnten Säuren wenig angegriffen, aber von kochender Schwefelsäure zu einer gelbgrünen Flüssigkeit, die Oxydul- und Oxydsalz enthält, und von heisser Salpetersäure zu gelbem Oxydsalz aufgelöst wird. Man benutzt es zu (einem etwas grünlichen) Schwarz unter der Porzellanglasur und zum Gelbgrünfärben des Glases, und wendet zu beiden Zwecken gewöhnlich das gelbe Uranoxydammoniak an. — Unreines Uranoxyduloxyd kommt als Mineral (Uranpfecherz, Pechblende) in schweren schwarzen, nierenförmigen oder derben amorphen Massen von muschligem fettglänzendem Bruche, welche zur Darstellung der Uranpräparate dienen, vor. Die Reinigung desselben geschieht auf folgende Weise. Man behandelt das feingepulverte Erz mit concentrirter Schwefelsäure, dampft dann zur Trockne und verjagt die überschüssige Säure, worauf man den Rückstand mit Wasser auskocht, so lange sich dasselbe noch grüngelb färbt. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, mit etwas Salpetersäure aufgekocht, mit Ammoniak niedergeschlagen, der hauptsächlich aus Eisenoxydhydrat und Uranoxyd-Ammoniak bestehende Niederschlag mit einer verdünnten kalten Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak so lange digerirt, als sich letztere gelb färbt, dann zur Abscheidung von Kobalt, Nickel und Zink Schwefelwasserstoffammoniak hinzugefügt, filtrirt und die klare citrongelbe Lösung abgedampft, wobei sich gelbes kohlen-säurehaltiges Uranoxyd-Ammoniak aussondert. Durch Glühen liefert letzteres reines Oxyduloxyd.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Urans sind entweder grün (Oxydulsalze) oder gelb (Oxydsalze) und geben mit den Alkalien Doppelsalze. Die Oxydulsalze nehmen an der Luft Sauerstoff auf, geben mit Alkalien einen



braunen Niederschlag, werden durch Kaliumeisencyanür hellbraun, durch Schwefelwasserstoffgas nicht, durch Schwefelwasserstoffammoniak aber schwarz gefällt. Die Oxydsalze des Urans werden von Alkalien gelb gefällt, von kohlensauen Alkalien ebenso, aber von einem Ueberschusse aufgelöst, von Kaliumeisencyanür rothbraun, von Schwefelwasserstoffgas gar nicht und von Schwefelwasserstoffammoniak dunkelbraun niedergeschlagen. Mit Borax auf Platindraht geschmolzen färbt das Uran die Perle in der äussern Flamme gelb, in der innern aber grün.

Schwefelsaures Uranoxydul,  $\overset{\cdot\cdot}{U}\overset{\cdot\cdot}{S} + 4\overset{\cdot\cdot}{H}$ , bildet luftbeständige zweigliedrige, smaragdgrüne Krystalle, die sich mit Wasser in hellgrünes unlösliches basisches und auflösliches saures Salz zersetzen, welches letztere durch Luftberührung bald gelb wird. Giebt beim Glühen Oxyduloxyd und wird durch Auflösen von Uranoxydul in kochender Schwefelsäure erhalten.

Uranchlorür,  $U\overset{\cdot\cdot}{Cl}$ , krystallisirt in dunkelgrünen Achtfächern, die in der Glühitze mit rothem Dampfe sich sublimiren, an der Luft Chlorwasserstoff ausstossen, im Wasser unter Zischen sich mit dunkelsmaragdgrüner Farbe auflösen, beim Kochen Oxydul abscheiden und durch Glühen Oxyduloxyd geben. Erzeugt sich beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über glühendes Uranoxyduloxyd, das mit Kohle innig gemengt ist.

Basisches Kaliumuranchlorid,  $3K\overset{\cdot\cdot}{Cl} + U\overset{\cdot\cdot}{Cl}^3\overset{\cdot\cdot}{U}^2 + 6\overset{\cdot\cdot}{H}$ , bildet citrongelbe eingliedrige Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen und erhalten werden, wenn man Uranoxydhydrat in Salzsäure löst, mit einem Ueberschuss von Chlorkalium versetzt und eindampft.

Salpetersaures Uranoxyd,  $\overset{\cdot\cdot}{U}\overset{\cdot\cdot}{N} + 6\overset{\cdot\cdot}{H}$ , erzeugt citrongelbe zweigliedrige Säulen, die in feuchter Luft zerfliessen. Entsteht durch Auflösen von einem Uranoxyde in Salpetersäure.

Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak,  $2\overset{\cdot\cdot}{N}\overset{\cdot\cdot}{H}^4\overset{\cdot\cdot}{C} + \overset{\cdot\cdot}{U}\overset{\cdot\cdot}{C}$ , krystallisirt in citrongelben zwei- und eingliedrigen Krystallen, die durch Ammoniakverlust allmählig verwittern, beim Glühen aber Uranoxyduloxyd hinterlassen. Wird durch Schwefelwasserstoffammoniak nicht gefällt. Bildet sich beim Auflösen von Uranoxyd-Ammoniak in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak.

### Das Chrom. *Chromium*. Cr. 328,87.

Vorkommen. Das Chrom kommt nur im oxydirten Zustande als Hauptbestandtheil in Mineralien vor, die nicht häufig sind und unter denen der Chromeisenstein zur Bereitung der Chrompräparate dient; als untergeordneter, grün oder roth färbender Bestandtheil ist es in vielen Mineralien enthalten, z. B. im Serpentin, Smaragd, Rubin, Pyrop u. s. w.

Eigenschaften. Das Chrom ist ein graulichweisses, gesintertes, wenig glänzendes, hartes und sehr sprödes, äusserst strengflüssiges Metall vom specifischen Gewicht 6,0, löslich unter Wasserstoffentwicklung in heisser verdünnter Schwefelsäure. Ist luftbeständig, verwandelt sich aber beim dunkeln Glühen in Chromoxyd, was beim pulverförmigen Chrom schon eher geschieht. Man erhält kohlehaltiges Chrom als poröse schwarze Masse, wenn man ein inniges Gemenge vom Chromoxyd und Kohle im heftigsten Gebläsefeuer erhitzt. Durch nochmaliges stärkeres Glühen des gepulverten und mit Chromoxyd

gemengten Metalls gewinnt man reines Chrom im gesinterten Zustande. Chromchlorid mit Kalium erhitzt liefert das Chrom als graues Pulver.

Verbindungen des Chroms mit dem Sauerstoffe. Es giebt deren drei, Oxydul, Oxyd und Säure.

Das Chromoxydul,  $\text{Cr}$ , ist für sich nicht bekannt, wird aber als gelb-braunes, durch Trocknen dunkelbraun werdendes Hydrat,  $\text{CrH}$ , erhalten, wenn man eine Auflösung von Chromchlorür unter völligem Luftabschluss mit Kali versetzt. In Säuren ist es schwer löslich, wird aber an der Luft schnell höher oxydirt.

2. Das Chromoxyd,  $\text{Cr}$ , krystallisirt in schwarzen, sehr harten, sechsgliedrigen Krystallen, die beim Zerreiben ein grünes Pulver geben und den Krystallen des Korunds (Thonerde) und Eisenglanzes (Eisenoxyd) isomorph sind. Gewöhnlich erhält man es als unschmelzbares und nach dem Grade seiner Lockerheit mehr oder weniger lebhaft grünes Pulver, das vor dem Glühen in Säuren schwer, nach dem Glühen aber fast gar nicht mehr löslich ist. Es ist Salzbasis und bildet mit Säuren zwei Reihen isomerer Salze, von denen die eine, welche krystallisirbare Salze enthält, die meist durch freiwillige Verdunstung gewonnen werden und den analogen Salzen der Thonerde und des Eisenoxyds isomorph sind, violettrothe oder blaue Farbe hat, die andere dagegen, deren Salze nur in Gestalt eines grünen Syrups sich darstellen lassen, grün ist. Die violettrothen Salze gehen durch Kochen ihrer Auflösung in grüne, die grünen durch Erwärmen mit Salpetersäure in violettrothe über. Kali giebt in beiden Auflösungen einen graugrünen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels mit grüner Farbe auflöst, bei längerem Stehen als grüne Gallerte und beim Kochen als grüner Niederschlag sich absetzt, und in jenem Falle  $\text{H}^0\text{Cr}$ , in diesem  $\text{H}^5\text{Cr}$  ist. Ammoniak dagegen erzeugt in beiden Auflösungen einen graublauen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit rother Farbe löst und beim freiwilligen Verdunsten als grauviolettes Pulver,  $\text{H}^0\text{Cr}$ , beim Erhitzen als graugrüner Niederschlag,  $\text{H}^7\text{Cr}$ , sich absetzt. Jene beiden Hydrate lösen sich in Säuren mit grüner, diese mit violettrother Farbe leicht auf. Durch Erhitzen an der Luft werden sie unter Wasserverlust zuerst braun und in chromsaures Chromoxyd verwandelt, dann erfolgt ein Verglimmen, wobei sich Sauerstoff entwickelt und in Säuren unlösliches dunkelgrün gefärbtes Chromoxyd zurückbleibt. Beim Erhitzen im Wasserstoff- oder kohlen-sauren Gase gehen die Hydrate des Chromoxyds unter Verglimmen unmittelbar in Chromoxyd über. — Krystallisirtes Chromoxyd erhält man entweder dadurch, dass man den Dampf des chromsauren Chromsuperchlorids durch ein schwach glühendes Glasrohr leitet, wobei sich derselbe in Chromoxyd, Sauerstoff und Chlorgas zersetzt; oder dadurch, dass man trocknes chromsaures Kali in einem Strome trocknen Chlorgases glüht, wodurch Chromoxyd und Chlorkalium entstehen. Chromoxyd wird als dunkler oder heller grünes Pulver gewonnen durch Erhitzen von zweifach-chromsaurem Ammoniak unter starkem Aufblähen; oder von basisch-chromsaurem Quecksilberoxydul; oder von zweifach-chromsaurem Kali mit Schwefel oder mit kohlen-saurem Natron und Salmiak, oder mit Stärke; besonders schön wird es durch Vermengen von zweifach-chromsaurem Kali mit  $\frac{1}{3}$  geriebenen Schiesspulvers und  $\frac{1}{48}$  Salmiak und Anzünden

des zu einem pyramidalen Haufen aufgeschütteten Gemenges; oder durch Kochen des mit Kali versetzten chromsauren Kalis mit Schwefel, Auflösen des Schwefel enthaltenden Oxyds in Salzsäure, Abdampfen und Erhitzen. — Das Chromoxyd wird als Farbe auf Porzellan unter und auf der Glasur, auch zum Grünfärben des Glases gebraucht.

3. Die Chromsäure,  $\ddot{C}r$ , krystallisirt in dunkelkarmoisinrothen Nadeln oder scharlachrothen haarförmigen Krystallen, die an der Luft zerfliessen, sich in Wasser sehr leicht mit dunkelrothbrauner Farbe lösen, sauer und herbe schmecken, die Haut gelb färben, leicht schmelzen und durch Erhitzen, wie durch die Berührung reducirender anorganischer und organischer Körper, z. B. Ammoniakgas, Schwefelwasserstoffgas, schwefligsaures Gas, Stickstoffoxydgas, Alkoholdampf, Papier u. s. w. zum Theil unter Erglühen zu Chromoxyd reducirt werden. Die Chromsäure verbindet sich mit Basen zu den chromsauren Salzen, welche den entsprechenden schwefelsauren Salzen isomorph sind. Am reinsten erhält man sie (in Gestalt einer scharlachrothen Wolle), wenn man Dämpfe von Chromsuperfluorid in einen Platintiegel leitet, den man mit nassem Fliesspapier bedeckt hat; minder rein, aber in grösseren Krystallen, dadurch, dass man eine heisse gesättigte Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt, krystallisiren lässt, die Chromsäure und überschüssige Schwefelsäure mit wenigem Wasser ansieht, eindampft, die Krystalle von Chromsäure auf einer verglühten Porzellanplatte über Schwefelsäure trocknen lässt und durch Umkrystallisiren reinigt.

Chromsaures Chromoxyd existirt in sehr verschiedenen Verhältnissen in gelbbraunen oder braunen Verbindungen, die in Wasser theils unlöslich (bei geringem Chromsäuregehalte), theils auflöslich (bei grösserem Chromsäuregehalte) sind und sich durch gelindes Erhitzen der Chromoxydhydrate an der Luft, durch Füllen eines Chromoxydsalzes durch chromsaures Kali, durch Digestion der Chromoxydhydrate mit Chromsäurelösung und durch partielle Reduction der Lösungen von Chromsäure oder zweifach-chromsaurem Kali mit Salzsäure, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoffgas u. dergl. bilden. Die unlöslichen dieser chromsauren Chromoxyde werden von Säuren mit brauner Farbe gelöst und diese, wie die Lösungen der löslichen Verbindungen, durch Alkali braun gefällt; aber schon Wasser und noch schneller überschüssiges Alkali entzieht ihnen allmählig Chromsäure mit Hinterlassung von Chromoxyd.

Chromoxyd-Eisenoxydul,  $Fe \begin{matrix} \ddot{C}r \\ \text{Al} \end{matrix}$ , findet sich als hartes bräunlich-schwarzes und fettglänzendes, in Aechtflächern krystallisiertes Mineral (Chrom-eisenstein), auch derb und eingesprengt (im Serpentin) und wird zur Darstellung des zweifach-chromsauren Kalis angewandt, das der Ausgangspunkt der Bereitung aller Chrompräparate ist.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Chroms. Es giebt Chromoxydul- und Chromoxydsalze, von denen jedoch erstere wenig bekannt sind. Die Chromoxydulsalze lösen sich mit blauer Farbe in Wasser, gehen jedoch schnell in Chromoxydsalze über; Kali giebt darin einen braunen Niederschlag von Chromoxydulhydrat, Stickstoffoxydgas wird davon unter brauner Färbung verschluckt, Schwefelwasserstoff wirkt nicht, aber Schwefelwasserstoffammoniak schlägt schwarzes Schwefelchrom nieder. Von den Chromoxydsalzen existiren, wie schon erwähnt, zwei Reihen, von denen die eine krystallisirbare Verbin-

dungen von violettrother, die andere amorphe von grüner Farbe enthält. Beide geben mit Kali einen graugrünen Niederschlag, der sich in überschüssigem Kali mit grüner Farbe auflöst, werden von Schwefelwasserstoffgas nicht, von Schwefelwasserstoffammoniak aber unter Abscheidung von graugrünlichem Chromoxydhydrat gefällt. Mit Borax auf Platindraht geschmolzen geben alle Chromverbindungen in der äussern und innern Flamme eine smaragdgrüne Perle.

Chromchlorür,  $\text{Cr Cl}$ , ist weiss, löslich in Wasser mit blauer Farbe, die durch Luftberührung schnell in Grün übergeht, und wird durch Ueberleiten von trockenem Wasserstoffgas über wasserfreies Chromchlorid bei vorsichtig gesteigerter Glühhitze erhalten.

Chromchlorid,  $\text{Cr Cl}^3$ , bildet pfeisichblüthrothe, lebhaft glänzende Krystallblättchen, die erst bei längerer Berührung mit Wasser sich sehr langsam mit grüner Farbe lösen, aber, zumal beim Erhitzen, schnell, wenn man eine sehr geringe Menge Chromchlorür oder Zinnchlorür zusetzt. Giebt beim Erhitzen an der Luft grünes Chromoxyd. Man stellt es dar, wenn man über ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und Kohle Chlorgas leitet. Durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure oder durch Behandeln von chromsaurem Bleioxydul mit Salzsäure und Alkohol erhält man grüne Auflösungen von amorphem Chromchlorid, welche beim Abdampfen an der Luft unter Salzsäureverlust immer basischer und zuerst violettrothlich, dann graurothlich werden und endlich beim Glühen Chromoxyd hinterlassen.

Chromsaures Chromsuperchlorid,  $\text{Cr}^2 \text{Cr Cl}^3$ , ist eine schwarze, in dünnen Schichten tief blutrothe Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,7, die an der Luft rothen Rauch verbreitet, bei  $+ 118^\circ \text{C}$ . siedet, Phosphor, fein zertheilten Schwefel und Alkohol entzündet, mit Wasser unter heftiger Erhitzung sich in Chromsäure und Salzsäure zersetzt und, in Dampfgestalt durch eine schwach glühende Röhre geleitet, in krystallisirtes Chromoxyd, Sauerstoff- und Chlorgas zerfällt. Entsteht durch Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges von gleichen Mischungsgewichten chromsauren Kalis und Chlornatriums mit dem vierfachen Mischungsgewicht concentrirter Schwefelsäure.

Chromsuperfluorid,  $\text{Cr F}^3$ , ist eine rothe, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche an der Luft rothe Nebel erzeugt, für die Athmungsorgane sehr gefährlich ist, mit Wasser in Chromsäure und Flusssäure zerfällt, und erhalten wird, wenn man ein Gemenge von chromsaurem Kali und Flussspath mit rauchender Schwefelsäure destillirt.

Schwefelsaures Chromoxyd,  $\text{Cr S}^3$ , ist ein pfeisichblüthrothes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, das erhalten wird, wenn man Chromoxydhydrat in überschüssiger Schwefelsäure löst und die grüne Lösung bis zur anfängenden Verflüchtigung der Schwefelsäure erhitzt. Mit  $15\text{H}$  bildet es purpurblaue Aechtflächen, die sich mit violettrother Farbe in Wasser lösen, welche Auflösung durch Erhitzen grün wird. Man gewinnt diese Krystalle, wenn man eine gesättigte Auflösung von Chromoxydhydrat in concentrirter Schwefelsäure so lange an der Luft stehen lässt, bis sie durch Wasseranziehung zu einer grünlichblauen Masse erstarrt ist, diese dann in Wasser auflöst, Alkohol darauf giesst und das Gefäss mit Blase zubindet.

Schwefelsaures Kali-Chromoxyd (Chromalaun)  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Gr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3 + 24\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , bildet tief violettrothe Achtfächner, die mit lauwarmer Wasser eine bläuröthliche Auflösung geben, welche beim Erhitzen grün wird, durch wochenlanges Stehenlassen aber wieder violettrothe Krystalle liefert. Wird erhalten durch Vermischen einer concentrirten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Schwefelsäure und Versetzen mit Alkohol, indem man zu starke Erhitzung vermeidet. Auch kann man durch eine mit Schwefelsäure vermischte und kalt gehaltene Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali so lange schwefligsaures Gas leiten, als dieses noch verschluckt wird und dann zur Krystallisation stellen.

Salpetersaures Chromoxyd,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Gr}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}^3$ , giebt mit Wasser in der Hitze eine grüne Lösung, die beim Erkalten schnell violettroth wird. Erhalten durch Auflösung von Chromoxydhydrat in concentrirter Salpetersäure.

Borsaures Chromoxyd ist eine violettblaue amorphe Masse, die man durch Fällen eines Chromoxydsalzes durch Boraxlösung erhält und die geschmolzen ein grünes Glas giebt, das als Schmelzfarbe sich benutzen und durch Zusatz von borsaurem Kobaltoxydul ins Blaugrüne nancorien lässt.

Die chromsauren Salze sind gelb oder roth und theils in Wasser auflöslich, theils unauflöslich; mit Salzsäure erwärmt geben sie Chlor und werden zuerst braun, dann grün; ebenso werden sie nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoffgas zu grünen Chromoxydsalzen reducirt. Trocken mit Kochsalz zusammengerieben und mit Schwefelsäure erhitzt entwickeln sie rothe, zur braunrothen Flüssigkeit sich verdichtende Dämpfe von chromsaurem Chromsuperoxid.

Chromsaures Kali,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$ , krystallisirt in citrongelben, zweigliedrigen Krystallen, die denen des schwefelsauren Kalis isomorph sind, löst sich in zwei Gewichtstheilen kalten Wassers und schmilzt in strenger Glühhitze unverändert. Man stellt es aus dem zweifach-chromsauren Kali dar dadurch, dass man dasselbe in Wasser löst, so lange Kali zusetzt, bis die rothe Lösung citrongelb geworden ist und dann bis zur Krystallhaut abdampft.

Zweifach-chromsaures Kali,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}^2$ , bildet morgenrothe eingliedrige Krystalle, welche noch unter der Glühhitze schmelzen und beim Abkühlen zur krystallinischen, während des Erkaltes pulverförmig zerfallenden Masse erstarren, durch Glühen in neutrales Salz, Chromoxyd und Sauerstoff sich zersetzen, sich in 10 Gewichtstheilen kalten und weit weniger heißen Wassers lösen, ätzend wirken, mit Schwefelsäure erhitzt unter Sauerstoffentwicklung schwefelsaures Kali-Chromoxyd geben, von leicht oxydablen anorganischen und organischen Körpern zu neutralem Salz und chromsaurem Chromoxyd reducirt werden, und die Verbrennung organischer Körper unter Bildung von neutralem Salz und Chromoxyd befördern. — Man benutzt es zur Darstellung der Chrompräparate und wendet es daher in der Farbebereitung, Färberei und Zeugdruckerei, auch bei der Fabrikation von Zündwaaren (Zündpapier) an. — Die fabrikmässige Bereitung des zweifach-chromsauren Kalis geschieht dadurch, dass man geschlämmten Chromeisenstein mit Pottasche vermengt auf dem Herde eines Flammofens in dünner Lage ausbreitet, so stark feuert, dass die Pottasche zum Fluss kommt und die breiartige Masse gut durcheinander arbeitet. Es entsteht chromsaures Kali, gemengt mit Thonerde, Kali, kieselsaurem und überschüssigem kohlen-saurem Kali und Eisenoxyd;

man laugt aus, neutralisirt die Lauge mit Holzessig, um Thonerdehydrat und Kieselsäure zu fällen, dampft ein, giebt dann einen Ueberschuss von Holzessig, wodurch sich ein Krystallmehl von zweifach-chromsaurem Kali aussondert, löst letzteres auf und lässt es anschiessen.

Dreifach-chromsaures Kali,  $K_2Cr_2O_7$ , krystallisirt in tiefrothen, zwei- und eingliedrigen Krystallen aus einer warmen Auflösung des zweifach-chromsauren Salzes in gewöhnlicher Salpetersäure.

Chromsaures Ammoniumoxyd,  $NH_4_2Cr_2O_7$ , bildet luftbeständige, citrongelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die sich beim schnellen Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzen und Chromoxyd hinterlassen.

Zweifach-chromsaures Ammoniumoxyd,  $NH_4_2Cr_2O_7$ , krystallisirt in granatrothen zwei- und eingliedrigen Krystallen, die in Wasser schwerer auflöslich sind, als das neutrale Salz, beim Erhitzen unter Feuererscheinung aufquellen und Chromoxyd in Gestalt aufgerollter Theeblätter ausstossen.

Chromsaure Kalkerde,  $CaCr_2O_7$ , ist ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich durch Säuren in Kalksalz und zweifach-chromsaure Kalkerde zersetzt.

Zweifach-chromsaure Kalkerde,  $CaCr_2O_7$ , bildet seidenglänzende, gelbbraune Krystallschuppen, die in Wasser leicht löslich sind. Durch Behandlung des geschlämmten Chromeisensteins mit Kreide in derselben Weise, wie es zur Darstellung des chromsauren Kalis mit Pottasche geschieht, erhält man eine aus chromsaurer Kalkerde, überschüssiger Kreide und Eisenoxyd bestehende Masse, die, mit Wasser gemahlen und mit Schwefelsäure angesäuert, eine Auflösung von zweifach-chromsaurer Kalkerde giebt, welche entweder unmittelbar zur Darstellung von chromsaurem Bleioxydul verwendet, oder auf die Art in zweifach-chromsaures Kali verwandelt werden kann, dass man sie mit Pottaschauflösung zersetzt und das zweifach-chromsaure Kali zur Krystallisation eindampft.

Chromsaures Bleioxydul,  $PbCr_2O_7$ , kommt in morgenrothen zwei- und eingliedrigen Krystallen, selten als Mineral (Rothbleierz), das gerieben ein gelbes Pulver giebt, vor, und ist künstlich bereitet ein lebhaft gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, das in der Glühhitze zur braunen Masse schmilzt, und mit Salzsäure und Alkohol übergossen sich in Chlorblei und eine Lösung von grünem Chromchlorid zersetzt. Es wird als gelbe Malerfarbe (Chromgelb) benutzt. Man bereitet es entweder durch Fällen von essigsäurem Bleioxydul mit zweifach-chromsaurem Kali oder zweifach-chromsaurer Kalkerde, oder durch Digestion von schwefelsäurem Bleioxydul mit mehr oder weniger zweifach-chromsaurem Kali, wodurch dunklere oder hellere Farbentöne (Gemenge von chromsaurem mit schwefelsäurem Bleioxydul) gewonnen werden.

Halb-chromsaures Bleioxydul,  $Pb_2Cr_2O_7$ , ist ein zinnberrothes, krystallinisches Pulver, das in Wasser unlöslich ist, aber Bleioxydul an Essigsäure abgiebt und dadurch gelb wird. Dargestellt wird es durch Eintragen von chromsaurem Bleioxydul in gelinde glühenden Salpeter, Abgiessen der flüssigen, chromsauren Kali enthaltenden Salzmasse und schnelles Auswaschen. Ausserdem kann man es durch Kochen des Chromgelbs mit Bleioxydul und Wasser, oder mit einer Lösung von chromsaurem Kali, oder mit Kalilauge bereiten. Nimmt man weniger von diesen Stoffen, als zur Erzeugung des

halb-chromsauren Salzes erforderlich ist, so bleibt ein Theil des Chromgelbes unzersetzt und man erhält pomeranzengelbe Farbennüancen. Das rothe und die orange gelben Präparate führen unter den Farbewaaren die Namen Chromroth und Chromorange.

Chromsaurer Quecksilberoxydul wird als dunkel ziegelrothes, in Wasser unlösliches Pulver von der Mischung  $\text{Hg}^2 \text{Cr}^3$  niedergeschlagen, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit chromsaurem Kali mischt. Durch Behandeln mit erwärmter verdünnter Salpetersäure wird es krystallinisches neutrales Salz,  $\text{Hg Cr}$ , von lebhaft rother Farbe. Beide Salze hinterlassen beim Glühen Chromoxyd, wesshalb man von dem basischen Salze bisweilen zum Malen unter der Glasur des Porzellans Anwendung macht.

### Das Kobalt. *Cobaltum*. Co. 368,65.

Vorkommen. Das Kobalt findet sich im Mineralreiche theils mit Arsenik, theils mit Schwefel verbunden, seltener als Mangansuperoxyd-Kobaltoxydul oder als arseniksaures Kobaltoxydul. Es ist fast immer von Nickel begleitet.

Eigenschaften. Das Kobalt ist lichtstahlgrau, stark glänzend, hart und spröde, magnetisch, vom specifischen Gewichte 8,5, schmelzbar in starker Weissglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft unveränderlich, bedeckt sich aber beim Glühen allmählig mit schwarzem Oxyduloxyd. Es löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, in Salzsäure und warmer verdünnter Schwefelsäure unter Entbindung von Wasserstoffgas, und in kochender concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefelgisaurem Gase, wobei immer rosenrothe Auflösungen entstehen, welche Kobaltoxydulsalz enthalten. — Man erhält Kobalt als Metallpulver entweder durch Glühen des oxalsauren Kobaltoxyduls unter Luftabschluss, oder durch Reduction eines der Oxyde des Kobalts mit Wasserstoffgas in starker Glühhitze; durch schwaches Glühen wird das Metall pyrophorisch. Durch Schmelzen unter bleifreier Glasdecke im Gebläse- oder Tiegelofen gewinnt man aus dem Pulver einen geflossenen Metallklumpen.

Verbindungen des Kobalts mit dem Sauerstoffe. Es giebt zwei Oxyde des Kobalts.

1. Das Kobaltoxydul,  $\text{Co}$ , ist ein olivengrünes Pulver, das an der Luft durch Oxydbildung allmählig braun wird, bei gelindem Glühen sich in schwarzes  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , bei stärkerem in ebenso gefärbtes  $\text{Co}^4 \text{Co}$  verwandelt. Es löst sich in allen Säuren und in Salzsäure ohne Chlorentwicklung mit rosenrother Farbe auf. Aus diesen Auflösungen fällt Kali bei gewöhnlicher Luftwärme blaugefärbte basische Salze, beim Sieden aber rosenrothes (und wenn Luftberührung nicht ausgeschlossen war, schmutzig röthliches) Kobaltoxydulhydrat,  $\text{Co H}$ , welches, unter Luftabschluss geglüht, Oxydul hinterlässt. Ammoniak fällt die Kobaltoxydulsalze in ähnlicher Weise, wie Kali, aber nur unter völligem Luftabschluss; wenn jedoch freie Säure oder ein Ammoniaksalz vorhanden ist, so giebt Ammoniak keinen Niederschlag und ohne Zutritt der Luft eine blassrosenrothe Auflösung, aus der Kali nichts fällt. Kohlensäure Alkalien geben in Kobaltoxydulauflösungen röthlichweisse Niederschläge, welche wasserhaltige Verbindungen von kohlensaurem Kobaltoxydul mit Kobaltoxydulhydrat sind. — Kobaltoxydul giebt mit Thonerde eine schön

blau (Leydener Blau) und mit Zinkoxyd eine grüne Verbindung (BINMAN'S Grün), welche man durch Benetzen der Thonerde und des Zinkoxyds mit einer salpetersauren Kobaltoxydulauflösung und starkes Glühen (Reaction auf Thonerde und Zinkoxyd vor dem Löthrohre), oder als Farbstoffe durch Fällen gemengter Auflösungen von Kobaltsalzen mit reinen Thonerde- oder Zinksalzen durch kohlen-saures Alkali und starkes Ausglühen der erhaltenen Niederschläge darstellt. Beide Farben zeichnen sich durch Feuerbeständigkeit und Unschmelzbarkeit aus.

2. Das Kobaltoxyd,  $\ddot{C}o$ , ist eine schwarzgraue, halbmatt glänzende Masse, welche man durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Kobaltoxydul so lange als noch rothe Dämpfe entwickelt werden erhält. Durch zu starkes Erhitzen wandelt es sich in schwarzes  $\ddot{C}o \ddot{C}o$  um. Als braunes Kobaltoxydhydrat,  $\ddot{H}^2 \ddot{C}o$ , erhält man es durch Digestion des feuchten Kobaltoxydulhydrats mit unterchlorigsaurem Alkali. Es ist eine schwache Salzbasis, löst sich in Essigsäure mit brauner Farbe, ebenso in Salzsäure in der Kälte, entwickelt aber schon bei der Luftwärme Chlor und noch mehr in der Wärme, wodurch es sich in Chlorür verwandelt. Ebenso geben andere Säuren nur Oxydulsalze damit unter Entwicklung von Sauerstoffgas. Kali und Ammoniak schlagen aus seinen Lösungen braunes Oxydhydrat nieder. Versetzt man eine Kobaltoxydulauflösung unter Zutritt der Luft mit Ammoniak, so wird der Anfangs entstehende Niederschlag von blauem basischen Salz grün und löst sich dann in einem Ueberschusse von Ammoniak zu einer braunrothen Auflösung, die bei einem bestimmten Ammoniakgehalte dunkelweinroth wird und ein basisches Ammoniak-Kobaltoxydsalz enthält. Aufkochen und Kali fallen daraus braunes Kobaltoxydhydrat.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Kobalts (Oxydulsalze) sind meist im wasserfreien Zustande blau, im wasserhaltigen aber roth gefärbt; sie werden durch Kali blau, durch Schwefelwasserstoff nicht, durch Schwefelwasserstoffammoniak aber schwarz niedergeschlagen. Vor dem Löthrohr geben sie mit Phosphorsalz eine intensiv blaue Glasperle.

Schwefelsaures Kobaltoxydul,  $\ddot{C}o \ddot{S} + 7\ddot{H}$ , bildet rothe, zwei- und eingliedrige Krystalle, welche denen des Eisenvitriols isomorph sind, durch Erhitzen Wasser verlieren, ohne zu schmelzen, auch in der Glühhitze sich nicht zersetzen, und in 24 Gewichtstheilen Wasser sich auflösen. Seine Unzersetzbarkeit in der Glühhitze kann dazu dienen, das Kobalt von seinen Begleitern, Nickel und Eisen, zu trennen. Man verfährt zu dem Endzweck folgendermaassen. Das geröstete und gepulverte Kobalterz mengt man mit geröstetem Eisenvitriol und etwas Salpeter und trägt es in die dreifache Menge geschmolzenen zweifach-schwefelsauren Kalis, verdampft die überschüssige Schwefelsäure und erhitzt die Masse bis zum dunkeln Glühen. Nach dem Erkalten trennt man durch Wasser das auflösliche schwefelsaure Kobaltoxydul (nebst schwefelsaurem Wismuthoxyd, Kupferoxyd und Kali) von dem unlöslichen basisch-arseniksauren und basisch-schwefelsauren Eisenoxyd und Nickeloxydul, fällt Wismuth und Kupfer durch Schwefelwasserstoff und nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs das Kobaltoxydul durch kohlen-saures Alkali und löst das kohlen-saure Kobaltoxydul in verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Abdampfen schießt schwefelsaures Kobaltoxydul in Krystallen an. Eine eisenhaltige Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul lässt sich dadurch



eisenfrei machen, dass man einen kleinen Theil desselben mit kohlen-saurem Alkali ausfällt und die Auflösung damit kocht, wodurch das Eisenoxyd ausgefällt wird.

Salpetersaures Kobaltoxydul,  $\text{Co}^{\ddot{\text{N}}} + 6\text{H}$ , bildet rosenrothe, säulenförmige, zerfliessliche Krystalle, die sehr leicht im Krystallwasser schmelzen, dann Wasser verlieren, darauf als wasserfreies violettrothes Salz schmelzen und endlich unter lebhaftem Aufwallen rothe Dämpfe von salpetersaurer salpetriger Säure und schwarzgraues Kobaltoxyd geben. Eine verdünnte Auflösung giebt eine sogenannte sympathetische Dinte, die auf weissem Papier nicht zu sehen ist, beim Erwärmen pfirsichblüthroth wird, beim Erkalten aber wieder Wasser anzieht und verschwindet. Wird auch als Löthrohrreagens auf Bittererde, Thonerde und Zinkoxyd gebraucht.

Kobaltchlorür,  $\text{Co Cl}$ , ist blau, im Chlorgasstromer bei Glühhitze in blauen Krystallschuppen sublimirbar, wird durch Wasseranziehung rosenroth und löst sich dann leicht mit dieser Farbe; die Auflösung giebt beim Abdampfen und Erkalten karmoisinrothe zwei- und eingliedrige, wasserhaltige Krystalle. Eine verdünnte Auflösung giebt eine sympathetische Dinte, welche beim Erhitzen blau wird, beim Abkühlen aber wieder verschwindet; durch einen Gehalt von Nickelchlorür oder Eisenchlorid wird sie grün.

Kobaltcyanür,  $\text{Co Cy} + 3\text{H}$ , ist röthlichbraun und wird beim Erhitzen unter Wasserverlust blau. Entsteht beim Versetzen einer Auflösung von essigsauerm Kobaltoxydul mit Cyanwasserstoffsäure.

Kaliumkobaltcyanid,  $3\text{K Cy} + \text{Co Cy}^3$ , giebt blassgelbe, zweigliedrige Krystalle, denen des Kaliumeisencyanids isomorph, und entsteht, wenn man Kobaltcyanür in einer erwärmten Auflösung von Cyankalium unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Es ist durch Säuren selbst beim Erwärmen unzersetzbar.

Phosphorsaures Kobaltoxydul,  $\text{Co}^3 \text{P}$ , ist ein hellpfirsichblüthrothes, wasserhaltiges Pulver, das beim Erhitzen blau wird, und das man erhält, wenn man ein Kobaltoxydulsalz durch gewöhnliches phosphorsaures Natron fällt. Gemengt mit Thonerdehydrat giebt es durch Glühen eine schöne blaue feuerbeständige Farbe (THE-NARD'S Blau).

Kieselsaures Kali-Kobaltoxydul ist ein tiefblaues, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches, in starker Glühhitze schmelzbares Glas, das gemahlen ein schönes blaues Pulver (Smalte) liefert. Die Fabrikation desselben geschieht auf den Blaufarbenwerken. Die stets arsenikhaltigen Kobalterze werden zuerst in Röstöfen mit Giftfängen unvollständig geröstet, wodurch basisch-arseniksaures Kobaltoxydul, gemengt mit Arseniknickel erhalten wird, das Röstgut wird auf den Kobaltgehalt untersucht und dann nach Maassgabe der zu erzeugenden blauen Farbe mit mehr oder weniger Pottasche und gepochtem eisenfreiem Quarz in Tiegeln geschmolzen. Nach dem Abziehen des Glasschaumes schöpft man mit eisernen Löffeln das flüssige Glas aus und giesst es in Wasser, zerkleinert es durch Pochen und mahlt es auf Glasurmühlen mit Wasser fein. In den Tiegeln bleibt ein metallischer Bodensatz, die Speise, welche hauptsächlich aus Arseniknickel besteht und zur Nickelgewinnung verwendet wird. — Die Smalte wird als Maler- und Schmelzfarbe, auch zum Färben des Papiers benutzt, hat aber bei Kerzenlicht immer einen violetten Ton, der durch einen Nickelgehalt noch auffallender wird.

Verbindungen des Kobalts mit dem Schwefel. Man kennt drei Verbindungen beider Grundstoffe.

1. Das Einfach-Schwefelkobalt,  $\text{Co}$ , ist auf trockenem Wege dargestellt ein metallglänzendes graues Pulver, das in der Glühhitze zur krystallinischen Masse schmilzt, auf nassem Wege ein schwarzer Niederschlag, der sich in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure nicht löst, wodurch er sich von den auf nassem Wege erhaltenen Schwefelverbindungen des Eisens, Mangans und Zinks unterscheidet. Einfach-Schwefelkobalt bildet sich durch Zusammenschmelzen von Kobalt oder Kobaltoxydul mit Schwefel in der Glühhitze, oder durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoffammoniak.

2. Das Anderthalb-Schwefelkobalt,  $\text{Co}_2\text{S}$ , findet sich in röthlich-silberweissen Achtfächern selten als Mineral (Kobaltkies), und entsteht als metallglänzendes graues Pulver, wenn ein Oxyd des Kobalts mit Schwefel und Pottasche geglüht und mit Wasser ausgezogen wird. Beim Glühen von Arsenikkobalt mit Schwefel und Pottasche bildet sich arsenikschwefeliges Schwefelkalium neben Anderthalb-Schwefelkobalt, wovon jenes sich ebenfalls durch Wasser entfernen lässt.

3. Das Zweifach-Schwefelkobalt,  $\text{Co}_2\text{S}_2$ , ist ein schwarzes mattes Pulver, das durch Erhitzen von Kobaltoxydul mit Schwefel erhalten wird, sich im Glühen aber in Einfach-Schwefelkobalt und Schwefel zersetzt. Es bildet einen Bestandtheil des als Kobalterz wichtigen Glanzkobalts.

Verbindungen des Kobalts mit dem Arsenik. Es gehören hierher die als Kobalterze gebrauchten Mineralien. Es sind dies:

Speiskobalt,  $\text{CoAs}$ , krystallisirt in Würfeln, hat zinnweisse bis stahlgraue Farbe, enthält aber immer Beimengungen von isomorphem Arseniknickel und Arsenikeisen, welches letztere sich durch die graue Farbe ankündigt. Er ist das deutsche Kobalterz.

Tesseralkies,  $\text{Co}_2\text{As}_3$ , findet sich selten in gleichgliedrigen zinnweissen Krystallen und unterscheidet sich vom vorigen, dass er unter Luftabschluss geglüht ein Sublimat von Arsenikmetall giebt.

Glanzkobalt,  $\text{Co} + \text{CoAs}$ , kommt in Würfeln, Achtfächern und Halbviermalsechsfächern vor, hat röthlich-silberweisse Farbe und zeichnet sich durch den Mangel eines Nickelgehaltes aus. Ist das skandinavische Kobalterz.

Kobaltarsenikkies,  $\left. \begin{matrix} \text{Co} \\ \text{Fe} \end{matrix} \right\} \text{S}^2 + \left. \begin{matrix} \text{Co} \\ \text{Fe} \end{matrix} \right\} \text{As}$ , findet sich mit vorigem in zweigliedrigen, röthlich-silberweissen Krystallen, welche mit denen des Arsenikkieses (siehe Arsenik) isomorph sind.

Das Nickel. *Niccolum*. Ni. 369,33.

Vorkommen. Das Nickel kommt ebenso wenig wie das Kobalt, dessen gewöhnlicher Begleiter es ist, gediegen vor, am meisten findet es sich mit Arsenik, Antimon und Schwefel verbunden, nur in den Meteoreisenmassen mit Eisen und Phosphor, und am seltensten oxydirt, als arseniksaures Nickeloxydul (Nickelocker) oder als Nickeloxydulhydrat im Chrysopras und Pimelith.

**Eigenschaften.** Das Nickel ist graulich silberweiss, stark glänzend, hart, geschmeidig in der Kälte und Wärme, des Magnetismus fähig, vom specifischen Gewichte 8,8, und noch strengflüssiger als Kobalt. Selbst in feuchter Luft ist es unveränderlich, beim Erhitzen läuft es, wie Stahl, mit bunten Farben an und überzieht sich beim Glühen mit grünlichgrauem Oxydul. In Salpetersäure ist es sehr leicht löslich, aber sehr langsam unter Wasserstoffentwicklung in verdünnter Schwefel- und Salzsäure, und noch schwieriger in heisser Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefeliger Säure. — Reines Metall gewinnt man ebenso wie Kobalt. Zu technischen Zwecken reducirt man aus unreinem Oxydul in porösen Thontiegeln sogenannten Nickelschwamm (poröses Metall) bei Flammfeuer.

**Verbindungen des Nickels mit dem Sauerstoffe.** Das Nickel hat zwei Oxyde.

1. Das Nickeloxydul, Ni, findet sich bisweilen in mikroskopisch kleinen Achteckflächen von grauschwarzer Farbe und braunrothem Pulver in den obersten Garkupferscheiben, und wird in diesem Zustande weder von Salpetersäure, noch von Königswasser angegriffen, wohl aber von schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Kali aufgelöst. Durch Glühen von Nickel in Wasserdampf bedeckt sich dasselbe unter langsamer Wasserstoffgasentwicklung ebenfalls mit hellolivengrünem krystallinischem Oxydul. Gewöhnlich erhält man es als dunkelgrünlichgraues Pulver, das durch reducirende Gase sehr leicht Metall wird und beim starken Erhitzen des Nickeloxydulhydrats zurückbleibt. Es ist eine schwächere Salzbasis als das Kobaltoxydul, löst sich aber in stärkern Säuren leicht mit smaragdgrüner und in Ammoniak schwierig mit blauer Farbe auf. Aus seinen Auflösungen fällt Kali apfelgrünes Nickeloxydulhydrat,  $NiH$ , kohlenensaures Alkali eine lichtapfelgrüne Verbindung von wasserhaltigem kohlensaurem Nickeloxydul mit Nickeloxydulhydrat, Ammoniak einen apfelgrünen Niederschlag, der sich aber bei einem Ueberschusse des Fällungsmittels völlig zu einer blauen oder violettblauen Flüssigkeit löst, aus der eine hinreichende Menge kaustisches Kali alles Nickeloxydulhydrat niederschlägt, während etwa vorhandenes Kobaltoxydul aufgelöst bleibt und nun durch rosenrothe Färbung der Flüssigkeit erkannt wird. — Mit Oxalsäure übergossen verwandelt sich Nickeloxydulhydrat oder kohlensaures Nickeloxydul in hellgrünliches oxalsaures Salz, ohne sich in einem Säureüberschusse zu lösen; wird das oxalsäure Salz in Ammoniak gelöst der Luft ausgesetzt, so scheidet es sich als blaugrünes oxalsaures Ammoniak-Nickeloxdul beim Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks aus, während das entsprechende Kobaltsalz mit rosenrother Farbe aufgelöst bleibt. In Nickeloxdulauflösungen erzeugt Cyankalium einen grünlichen Niederschlag von Nickelcyanür, der sich unverändert in überschüssigem Cyankalium leicht auflöst, durch Kochen mit Salzsäure aber unter Entwicklung von Cyanwasserstoff in Nickelchlorür umgeändert wird. Beigemengtes Kobaltcyanür aber verwandelt sich durch den Cyanwasserstoff des Cyankaliums unter Entwicklung von Wasserstoff in lösliches Kaliumkobaltcyanid, das durch kochende Säuren nicht zersetzt wird. Setzt man nun zu einer Auflösung, welche Nickelchlorür und Kaliumkobaltcyanid enthält, Kali, so schlägt sich Nickeloxydulhydrat nieder, ohne auf das Kaliumkobaltcyanid zu wirken, welches durch Abdampfen mit überschüssiger Salpetersäure, Schmelzen und Behandeln mit Wasser Kobaltoxydul hinter-

lässt. — Nickeloxydul, das mit Kobaltoxydul (Eisenoxydul) gemengt ist, giebt in Salzsäure gelöst, stark verdünnt, mit Chlorgas gesättigt und längere Zeit in einer Chloratmosphäre stehen gelassen, eine Auflösung, welche Nickelchlorür und Kobaltchlorid (Eisenchlorid) enthält. Durch Sättigung und Digestion mit kohlen-saurer Baryterde wird nur Kobaltoxydhydrat (Eisenoxydhydrat) aus der Auflösung gefällt, während alles Nickel aufgelöst bleibt. — Unreines Nickelox-ydul erhält man durch Schmelzen möglichst gut gerösteter gereinigter Kobaltspeise mit salpetersaurem und wasserfreiem kohlen-saurem Natron, Aus-laugen des arseniksauren und der übrigen Natronsalze mit Wasser, Pressen des zurückbleibenden feuchten, braunen Nickelox-yduls, Zerschneiden in würfel-förmige Stücke und Trocknen, in welcher Form es zur Reduction von Nickel-schwamm angewendet wird.

2. Das Nickelox-yd,  $\ddot{\text{Ni}}$ , ist ein schwarzes Pulver, das durch Glühen Sauerstoffgas giebt, sich in Sauerstoffsäuren unter Entwicklung von Sauerstoff-gas, in Salzsäure unter Chlorentwicklung, in Ammoniak unter Entbindung von Stickstoffgas als Oxydul auflöst, und durch mässiges Erhitzen von salpeter-saurem Nickelox-ydul erhalten wird. Das Nickelox-ydhydrat,  $\ddot{\text{Ni}}^3 \text{Ni}$ , ist schwarzbraun, wird durch Glühen Oxydul, verwandelt sich durch Säuren und Ammoniak, wie das Oxyd, und entwickelt mit Oxalsäure Kohlensäure, indem es blassgrünes oxalsaures Oxydulsalz giebt. Es entsteht durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Salz auf Nickelox-ydulhydrat.

Die Sauerstoff- und Haloïdsalze des Nickels sind im wasser-freien Zustande gelb, im wasserhaltigen grün, von letzterer Farbe sind daher auch ihre Auflösungen, in denen durch Kali ein apfelgrüner Niederschlag, durch Ammoniak eine blaue Färbung, durch Schwefelwasserstoff bei Säure-überschuss kein Niederschlag und durch Schwefelwasserstoffammoniak ein schwarzer Niederschlag entsteht. Vor dem Löthrohr färbt Nickelox-ydul die Boraxperle in der äussern Flamme braun oder gelb, in der innern grau, bei Zusatz von Salpeter entsteht ein violettblaues Glas.

Schwefelsaures Nickelox-ydul,  $\ddot{\text{Ni}} \ddot{\text{S}} + 7\ddot{\text{H}}$ , bildet smaragdgrüne zweigliedrige Krystalle, die mit denen des Zinkvitriols isomorph sind, sich in Wasser leicht lösen, beim Erhitzen wasserfrei und gelb werden und in der Glüh-hitze alle Säure verlieren.

Salpetersaures Nickelox-ydul,  $\ddot{\text{Ni}} \ddot{\text{N}} + 6\ddot{\text{H}}$ , krystallisirt in smar-ragdgrünen, zerfliesslichen Säulen, die beim Erhitzen zuerst gelb (basisches Salz), dann schwarz (Oxyd) und zuletzt graugrün (Oxydul) werden.

Nickelchlorür,  $\text{Ni Cl}$ , giebt goldfarbige, glänzende Krystallschuppen, die sich in einem Chlorstrom bei Glühhitze unverändert sublimiren lassen, an der Luft geglüht Nickelox-ydul hinterlassen, von Wasser sehr langsam gelöst werden, leicht aber, wenn sie erst durch Wasseranziehung grün geworden sind. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt graugrünes wasserhaltiges Salz mit  $9\ddot{\text{H}}$ .

Nickelcyanür,  $\text{Ni Cy}$ , ist gelbbraun, im wasserhaltigen Zustande blass apfelgrün, wird durch Fällung eines Nickelsalzes mit Cyankalium erhalten, löst sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auf und giebt dann honiggelbe Krystalle von Kaliumnickelcyanür,  $\text{K Cy} + \text{Ni Cy} + \ddot{\text{H}}$ , aus denen Säuren Nickelcyanür abscheiden.

Verbindungen des Nickels mit dem Schwefel. Es sind deren drei bekannt.

1. Das Halb-Schwefelnickel,  $\text{Ni}_2\text{S}$ , ist metallglänzend, gelblich, magnetisch, in Salzsäure schwerlöslich und wird erhalten durch Reduction von glühendem schwefelsaurem Nickeloxydul mit Wasserstoffgas.

2. Das Einfach-Schwefelnickel,  $\text{NiS}$ , kommt sehr sparsam als Mineral (Haarkies) in messinggelben haarförmigen Krystallen vor, entsteht als speigelgelbe metallglänzende Masse, wenn Nickel oder Nickeloxydul mit Schwefel zusammengeschmolzen wird, und auf nassem Wege als schwarzer Niederschlag, wenn Nickelsalze mit Schwefelwasserstoffammoniak gefällt werden, wobei indess ein geringer Antheil im Fällungsmittel sich mit brauner Farbe löst. Dieses Schwefelnickel zersetzt sich durch verdünnte Säuren ebenso wenig, wie das analoge Schwefelkobalt.

3. Das Doppel-Schwefelnickel,  $\text{Ni}_2\text{S}_2$ , ist ein metallglänzendes graues Pulver, das durch Glühen von Nickeloxydul mit Schwefel und Pottasche und Auslaugen mit Wasser erhalten wird. Durch dieselbe Behandlung kann man, ebenso wie dem Kobalt, auch dem Nickel Arsenik entziehen. — Macht einen Bestandtheil des Nickelglanzes aus.

Verbindungen des Nickels mit dem Arsenik. Es gehören hierher die gewöhnlichsten Nickelerze.

Kupfernicken,  $\text{NiAs}$ , findet sich in derben Massen, die metallglänzend, zwischen kupferroth und tobackbraun gefärbt und sehr spröde sind.

Arseniknickel,  $\text{NiAs}$ , krystallisirt in zinnweissen, grau anlaufenden Würfeln und ist isomorph mit dem Speiskobalt, mit dem er häufig zusammenkrystallisirt gefunden wird.

Nickelglanz,  $\text{Ni} + \text{NiAs}$ , kommt auch in gleichgliedrigen Krystallen mit würflicher Spaltbarkeit und gewöhnlich krummblättrig vor, ist stahlgrau und metallglänzend, läuft aber leicht grau an.

Kobaltspeisen sind Verbindungen von Nickel mit Arsenik in verschiedenen Verhältnissen, die gewöhnlich derbe Massen von licht tobackbrauner Farbe, Metallglanz und grosser Sprödigkeit sind, und ausser den beiden Hauptbestandtheilen häufig noch Kobalt, Eisen, Kupfer, Wismuth und Schwefel enthalten. Man hat darunter die Verbindungen  $\text{Ni}^4\text{As}$  und  $\text{Ni}^3\text{As}$  zufällig krystallisirt gefunden und zwar jene in zweigliedrigen, diese in viergliedrigen Krystallen. Aus unreiner Speise bereitet man eine gereinigte, deren Mischung  $\text{Ni}^5\text{As}$  ist, in grossblättrigen, fast röthlich silberweissen Massen dadurch, dass man dieselbe gepulvert in einem Flammofen so lange röstet, bis sie ein apfelgrünes Pulver von basisch-arseniksaurem Nickeloxydul geworden ist, dann mit etwas Schlacke und Kohle in spitzen Tiegeln schmilzt, wodurch der grösste Theil des Eisenoxyds in die Schlacke geht, flüssige gereinigte Speise und darunter ein leicht abzusondernder Klumpen von metallischem Wismuth erhalten wird. Auch bereitet man dadurch ähnliche gereinigte Speisen aus unreinen Nickelerzen, dass man dieselben mit etwas Schwefel und Pottasche schmilzt, wodurch man einen Theil des Arseniks und den grössten Theil des Eisens in die Schlacke treibt. Aus gereinigten Speisen wird durch anhaltendes Rösten mit Sägespänen bis zur kaffeebraunen Farbe ein unreines Nickel-

oxydul dargestellt, dem man durch das oben angegebene Behandeln mit salpetersaurem und kohlen-saurem Natron den letzten Arsenikgehalt entziehen und es dadurch zur Gewinnung metallischen Nickels geeignet machen kann.

Verbindungen des Nickels mit dem Antimon. Es gehören dazu ebenfalls einige, wenn gleich seltenere Erze des Nickels.

Antimonnickel,  $\text{Ni Sb}$ , bildet sechsgliedrige lebhaft metallglänzende Tafeln von licht kupferrother, oft bläulich angelaufener Farbe.

Nickelspiessglanzerz,  $\text{Ni} + \text{Ni Sb}$ , ist derb, würflig, spaltbar, von stahlgrauer Farbe, und häufiger als ersteres. Giebt mit Pottasche und Schwefel geschmolzen ebenfalls zur Nickeldarstellung geeignetes Schwefelnickel.

Verbindungen des Nickels mit andern Metallen. Unter den Legirungen des Nickels ist die mit vorherrschendem Eisen, welche in den Meteor-massen vorkommt, bemerkenswerth, und dann das Neusilber (Nickel und Kupfer oder Nickel, Kupfer und Zink) zu dem man Nickelschwamm verwendet und das beim Kupfer erwähnt werden wird.

### Das Zink. *Zincum*. Zn. 406,59.

Vorkommen. Das Zink findet sich mit Schwefel verbunden und als Oxyd hauptsächlich mit Kohlensäure und mit Kieselsäure vereinigt nicht selten im Mineralreiche.

Eigenschaften. Das Zink ist bläulichweiss, lebhaft metallglänzend, von krystallinisch-blättrigem Bruche, dem specifischen Gewichte 6,9 im gegossenen und 7,2 im gewalzten Zustande. Kalt und über  $+ 200^{\circ}$  C. ist es spröde, zwischen  $+ 100^{\circ}$  C. und  $150^{\circ}$  C. aber so dehnbar, dass es sich walzen und zu Draht ziehen lässt, wodurch sein krystallinisch-blättriges Gefüge zerstört wird und es einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit auch bei der Luftwärme beibehält. Es schmilzt bei etwa  $+ 400^{\circ}$  C. und siedet in der Weissglühhitze, so dass es destillirt werden kann. An der Luft stark erhitzt verbrennt es mit blendend weisser Flamme unter Bildung eines weissen Rauches von Zinkoxyd. In reiner und trockner Luft, wie unter luftfreiem Wasser, bleibt das Zink völlig blank; beim Erhitzen aber, beim Aussetzen an die feuchte Luft und beim Liegen unter lufthaltigem Wasser wird es schnell grau, dann aber erst nach langer Zeit weiss (Zinkoxyd, Oxydhydrat oder dieses mit kohlen-saurem Salze verbunden). Zink zersetzt den erhitzten Wasserdampf um so leichter, je feiner zertheilt es ist, löst sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung um so schneller, je unreiner es ist, oder wenn es sich mit Platin in Berührung befindet (s. S. 150), und gar nicht, wenn es amalgamirt worden; auch ist es in kochender Aetzlauge unter Wasserstoffentwicklung als Zinkoxyd-Kali löslich, und schon bei der Luftwärme, wenn Eisen damit in Berührung war. Selbst Salzlösungen nehmen etwas Zink auf, wesshalb man Zinkgefässe niemals zur Aufbewahrung geniessbarer Gegenstände verwenden darf.

Die Gewinnung des Zinks geschieht auf den Zinkhütten entweder aus dem gewöhnlich angewandten Zinkerze, das ein Gemenge von kohlen-saurem und wasserhaltigem kieselsaurem Zinkoxyd zu sein pflegt, oder weit seltener aus dem Schwefelzink (Blende). Man röstet zuerst das Zinkerz zur Verjagung der Kohlensäure und des Wassers, zerkleinert es dann gröblich, vermengt es mit

Kokestückchen und destillirt es in der Weissglühhitze entweder in geschlossenen thönernen Muffeln oder Röhren mit Vorstoss oder in lutirten Tiegeln mit durch den Boden gehendem Abflussrohr. Blende wird durch anhaltendes Rösten (unter Kalksteinzusatz, um Schwefelsäure zu binden) zuerst in Zinkoxyd verwandelt und dann mit Kohle auf eben angegebene Weise destillirt. Das gewonnene Zink (Tropf- oder Werkzink) wird durch Umschmelzen in einem Flammofen mit vertiefter Sohle gereinigt, wobei sein Cadmium- und Bleigehalt sich mindert und dann in Platten gegossen (Kaufzink). Beim Auswalzen dieser wärmt man sie in einem niedrigen Flammofen gelinde an und lässt sie dann das Walzwerk passiren. Nach dem letzten Walzen werden die Bleche noch einmal angewärmt (ausgeglüht), wenn sie starke Biegungen aushalten müssen. In ähnlicher Weise behandelt man Draht und Stifte, welche für Anwendungen in der Nässe besser geeignet sind, als Eisendraht und eiserne Nägel. Aus diesem Grunde übersieht man auch Eisenblech oder eiserne Gegenstände mit einer dünnen Zinkhaut (galvanisirtes Eisen), indem man sie nach dem Beizen mit einer Säure, Scheuern mit Sand und Trocknen kurze Zeit in flüssiges Zink taucht, dessen Oberfläche mit Salmiak (Ammoniumzinkchlorid) bestreut wird. Zink und galvanisirtes Eisen löthet man mit einer Legirung von Blei und Zinn nach dem Verzinnen der Löthstellen.

Das Kaufzink enthält kleine Mengen anderer Stoffe, wie Blei, Eisen, Cadmium, Kohle, Arsenik, Kupfer u. s. w., von denen es durch Umdestilliren nicht befreit werden kann, weil sie den Zinkdämpfen folgen. Für gewisse chemische Zwecke, z. B. die Darstellung eines ganz reinen Wasserstoffgases, ist die Entfernung der Kohle und des Arseniks unerlässliche Bedingung. Man erreicht diese durch Zusammenschmelzen des granulirten Zinks mit Salpeter. Ein ganz reines Zink gewinnt man nur durch Destillation von reinem Zinkoxyd mit Kohle in der Weissglühhitze und Umschmelzen mit Salpeter so lange, bis es mit verdünnten Säuren geruchloses Wasserstoffgas entwickelt.

#### Verbindung des Zinks mit dem Sauerstoffe.

Das Zinkoxyd, Zn, bildet in Oefen, in denen zinkhaltige Erze verschmolzen werden, gleichgliedrige, oft hohle Krystalle von weisser, grünlicher oder bernsteingelber Farbe (zinkischer Ofenbruch), und ist künstlich dargestellt ein weisses oder gelblichweisses Pulver, das durch Erhitzen vorübergehend gelb wird, höchst feuerbeständig und äusserst strengflüssig, in Wasser unlöslich und durch Wasserstoffgas sehr schwer reducirbar ist. Man bereitet es entweder durch Glühen des Zinks an der Luft (weiss und locker), oder durch Glühen des basisch-kohlensauren Salzes (gelblichweiss und dichter). Es löst sich ohne Farbe in allen Säuren auf; aus diesen Auflösungen fällt Kali und Ammoniak weisses, kleisteriges Zinkoxydhydrat, das sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst und nicht durch Salmiak, wohl aber durch Kochen der verdünnten Auflösung niederschlagen lässt. Kohlensäure Alkalien fallen, zumal beim Kochen, aus Zinkauflösungen eine weisse Verbindung von wasserhaltigem kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat. Mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtetes Zinkoxyd färbt sich beim starken Erhitzen schön grün (s. S. 247). — Auf trockenem Wege bereitetes Zinkoxyd wird in der Porzellanmalerei zum Hellermachen der Farben, auch zum Oel-

farbenanstrich (Zinkweiss) anstatt des Bleiweisses benutzt, weil es durch Schwefelwasserstoff nicht schwarz wird.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Zinks sind farblos, theils in Wasser auflöslich, theils unlöslich, jene von unangenehm metallischem Geschmacke und Brechen erregend; man erkennt sie an ihrem Verhalten gegen Ammoniak und auf trockenem Wege gegen salpetersaures Kobaltoxydul; aus sauren Auflösungen, worin eine stärkere Säure sich befindet, schlägt Schwefelwasserstoff nichts nieder, wohl aber aus saurem essigsaurem Zinkoxyd weisses Schwefelsink; dasselbe wird durch Schwefelwasserstoffammoniak aus neutralen und alkalischen Zinklösungen gefällt (Unterschied von Thonerde).

Schwefelsaures Zinkoxyd (Zink- oder weisser Vitriol),  $\text{ZnS} + 7\text{H}$ , krystallisirt zweigliedrig, ist farblos, löst sich in gleichen Theilen kalten und leichter in heissem Wasser, schmilzt leicht im Krystallwasser, wird dann weiss und unschmelzbar und verliert erst den letzten Schwefelsäuregehalt in der Weissgluth. — Dargestellt durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure, oder durch Rösten von Blende, Ablaugen, Ausfällen des Kupfers durch Zink, Abdampfen in Bleipfannen, Krystallisiren. Letzteres ist eisenhaltig. — Gebraucht zur Darstellung anderer Zinkpräparate, in der Kattundruckerei, zur Firnisbereitung, in der Medicin.

Salpetersaures Zinkoxyd,  $\text{ZnN} + 6\text{H}$ , bildet farblose Säulen, die an der Luft zerfliessen und sich leicht in Wasser und Weingeist auflösen.

Zinkchlorid,  $\text{ZnCl}$ , ist eine weissgraue, durchscheinende, zähe Masse, die leicht schmilzt, in der Gluthitze sich verflüchtigt und an der Luft zerfliesst. Die stark abgedampfte wässrige, mit etwas Salzsäure versetzte Lösung giebt leicht zerfliessliche Achtfächner mit  $\text{H}$ . In Alkohol ist es ebenfalls löslich und giebt damit Krystalle, welche 2 Mischungsgewichte  $\text{ZnCl}$  und 1 Mischungsgewicht Alkohol enthalten. Entsteht durch Auflösen von Zink in Salzsäure, Abdampfen, wobei etwas Salzsäure fortgeht und das Salz basisch wird, und Destilliren. Die concentrirte wässrige Lösung des Zinkchlorids dient als Bad für höhere Temperaturen. Mit einem Mischungsgewicht Salmiak versetzt und eingedampft giebt das Zinkchlorid Ammoniumzinkchlorid,  $\text{ZnCl} + \text{NH}^4\text{Cl} + \text{H}$ , das krystallisirbar und zerfliesslich ist und dessen Auflösung das Anhaften leichtflüssiger Metalle, wie es beim Löthen, Verzinnen, Verzinken, Verbleien vorkommt, besser befördert, als der früher dazu gebrauchte Salmiak.

Kohlensaures Zinkoxyd,  $\text{ZnC}$ , findet sich im Mineralreich als kleine weisse Halbzweimalsechsfächner, die mit denen des Kalkspaths isomorph sind, oder in gelblichgrauen, ockergelben oder rothen nierenförmigen, undeutlich faserigen oder erdigen Massen (Galmei, Zinkspath), in denen es das gewöhnlichste Zinkerz ausmacht. Das durch Fällung von löslichen Zinksalzen mit kohlensaurem Alkali dargestellte Salz ist eine Verbindung von wasserhaltigem kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat, giebt ein weisses Pulver, das durch Ausglühen gelblichweisses Zinkoxyd hinterlässt und bisweilen zur Verdünnung mancher Farbekörper angewendet wird.

Kieselsaures Zinkoxyd,  $2\text{Zn}^3\text{Si} + 3\text{H}$ , kommt als farbloses, zweigliedrig krystallisirendes, vollkommen spaltbares Mineral (Kieselzinkerz, Kieselgalmei), auch körnig vor, und wird ebenfalls als Zinkerz benutzt.



## Verbindung des Zinks mit dem Schwefel.

Das Schwefelzink, Zn, ist in gleichgliedrigen, nach den Flächen des Zwölffächners spaltbaren Krystallen und derben Massen von brauner, gelber, grüner oder schwarzer Farbe ein sehr häufiges Mineral (Bleude), das äusserst strengflüssig und feuerbeständig ist, nur durch anhaltendes Rösten oder Behandeln mit Königswasser oxydirt werden kann, und zur Darstellung von schwefeliger Säure, als Zinkerz und gepulvert und geschlämmt auch als Anstreichfarbe (Steinfarbe), die sich im Wetter nicht ändert, benutzt wird. Durch Reduction von schwefelsaurem Zinkoxyd mit Kohle bei schnell gesteigerter Hitze erhält man ein blassgelbes Pulver von Schwefelzink; ebenso wenn man wasserhaltiges Schwefelzink bei Luftabschluss glüht. Letzteres bildet (mit H) einen weissen Niederschlag, der von stärkern Säuren leicht aufgelöst wird und sich erzeugt, wenn man eine neutrale oder ammoniakalische Zinklösung mit Schwefelwasserstoffammoniak versetzt.

Verbindungen des Zinks mit andern Metallen. Das Zink legirt sich mit den leichtflüssigern Metallen leicht, amalgamirt sich mit dem Quecksilber und schmilzt auch leicht mit Kupfer zusammen, weil es aber in diesen Legirungen nicht den Hauptbestandtheil ausmacht, so wird bei den andern Metallen, namentlich dem Kupfer, von den wichtigern Zinklegirungen (Messing, Neusilber) die Rede sein.

## Das Cadmium. Cd. 696,77.

Verkommen. Das Cadmium findet sich sehr selten mit Schwefel verbunden, ausserdem gewöhnlich als Einmischung in den Zinkerzen.

Eigenschaften. Das Cadmium ist bläulich-zinnweiss, lebhaft metallglänzend, etwas härter als Zinn, auch in der Kälte geschmeidig und dehnbar, beim Biegen knirschend, vom specifischen Gewichte 8,6, leicht schmelzbar, flüchtig etwas über dem Siedepunkt des Quecksilbers. In trockner Luft bleibt es unverändert, in feuchter kohlenensäurehaltiger läuft es anfänglich grau, dann weiss an, entwickelt mit stärkern, verdünnten Säuren nur langsam Wasserstoff, indem es sich löst, wird aber sehr leicht von Salpetersäure gelöst, und verbrennt an der Luft erhitzt mit braunem Rauche zu Cadmiumoxyd. — Man stellt das Cadmium aus dem bei der Zinkgewinnung zuerst übergelassenen cadmiumhaltigen Zinke oder durch Verbrennung entstehenden cadmiumhaltigen Zinkoxyde dar, indem man dasselbe in verdünnter Schwefelsäure löst, durch Schwefelwasserstoff fällt, das Schwefelcadmium durch starke Salzsäure zersetzt, mit kohlensaurem Ammoniak fällt und digerirt (um Zink und Kupfer auszuziehen), ausglüht und mit Kienruss gemengt in Glasretorten destillirt. Unreiner erhält man es durch wiederholtes Destilliren des cadmiumhaltigen Zinkoxyds mit Kohle in thönernen Retorten, das so oft vorgenommen wird, bis das erhaltene Metall vollkommen dehnbar ist.

## Verbindung des Cadmiums mit dem Sauerstoffe.

Das Cadmiumoxyd, Cd, findet man bisweilen in den Zinköfen krystallisirt in schwarzen Achtfächnern von braunem Pulver; künstlich dargestellt ist es ein roth- oder dunkelbraunes Pulver, unschmelzbar und feuerbeständig, löslich in starken Säuren, mit denen es farblose Salze giebt. Aus diesen fällt

Kali weisses Cadmiumoxydhydrat, das sich in überschüssigem Kali nicht löst, aus der Luft allmählig Kohlensäure aufnimmt, in Ammoniak leicht löslich ist, durch Kali aber wieder daraus niedergeschlagen wird. Kohlensaures Alkali fällt aus Cadmiumlösungen weisses neutrales kohlensaures Salz.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Cadmiums sind theils in Wasser löslich, theils unlöslich, farblos oder weiss, im Allgemeinen den Zinksalzen ähnlich, lassen sich an ihrem Verhalten gegen Kali und Ammoniak erkennen, sowie daran, dass sie durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak aus sauren und alkalischen Lösungen mit gelber Farbe niedergeschlagen werden. Zink fällt daraus Cadmium in metallglänzenden Blättchen. Vor dem Löthrohr entsteht in der innern Flamme (besonders bei Sodazusatz) ein bräunlicher Beschlag auf der Kohle, oft nur ein buntes Anlaufen der letztern.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd,  $\text{Cd}\ddot{\text{S}} + 4\text{H}$ , bildet luftbeständige farblose, leicht lösliche Krystalle, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, das Wasser verlieren, durch stärkere Erhitzung schwer lösliches halb-schwefelsaures Salz werden.

Salpetersaures Cadmiumoxyd,  $\text{Cd}\ddot{\text{N}} + 4\text{H}$ , krystallisirt in farblosen, nadelförmigen Krystallen, welche zerfliesslich und auch in Weingeist leicht löslich sind.

#### Verbindung des Cadmiums mit dem Schwefel.

Das Schwefelcadmium, Cd, kommt sehr selten als Mineral (Greenockit) in honiggelben, sechsgliedrigen Krystallen vor; ist künstlich, durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoffs dargestellt, ein hochgelbes, feuerbeständiges, schwer schmelzbares, in concentrirter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung lösliches Pulver, das als Malerfarbe benutzt wird (Jaune brillant).

#### Das Zinn. *Stannum*. Sn. 735,29.

Vorkommen. Das Zinn findet sich vorzüglich als Oxyd (Zinnstein), selten nur mit Schwefel verbunden.

Eigenschaften. Das Zinn ist rein weiss, stark metallglänzend, vom specifischen Gewichte 7,29, weich, aber härter als Blei, sehr geschmeidig und dehnbar, aber wenig zäh; wegen seiner verborgenen krystallinischen Structur, die man durch Aetzen mit verdünnten Säuren (Moiré métallique) zum Vorschein bringen kann, beim Biegen knirschend. Es schmilzt bei  $+ 228^{\circ}\text{C}$ ., bedeckt sich dabei mit einer grauen Haut, welche bei steigender Hitze allmählig weiss (Zinnsäure) wird, ist in der Weissglühhitze flüchtig und verbrennt daher an der Luft mit blendend weisser Flamme und weissem Rauche (Zinnsäure). In trockner und feuchter Luft bleibt das Zinn unverändert, wesshalb es auch zum Ueberziehen (Verzinnen) anderer veränderlicher Metalle gebraucht wird. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt beim Erhitzen das Zinn unter Entwicklung von schwefeliger Säure in schwefelsaure Zinnsäure; warme verdünnte Schwefelsäure löst es unter Wasserstoffentwicklung mit brauner Farbe als schwefelsaures Zinnoxidul auf; mässig starke Salpetersäure giebt damit unlösliche Zinnsäure und Stickstoffoxydgas, sehr verdünnte dagegen bildet lösliches salpetersaures Zinnoxidul und salpetersaures Ammoniak; heisse Salzsäure löst

es als Zinnchlorür unter Wasserstoffentwicklung, Königswasser als Zinnchlorür und Zinnchlorid, oder auch als letzteres allein, wenn hinreichend Salpetersäure vorhanden war und Erwärmung vermieden wurde.

Die Gewinnung des Zinns geschieht durch Verschmelzung des Zinnsteins (Zinnsäure), der gewöhnlich mit Arsenikkies, Kupferkies und noch andern Erzen zusammen bricht. Man beginnt mit der Aufbereitung des Zinnerzes durch Pochen und Waschen, entfernt dadurch die leichtern Mineraltheilchen, worauf der gewonnene Schliech in Flammöfen mit Giftfängen geröstet, Arsenik als arsenige Säure fortgetrieben, Eisen in Eisenoxyd, Schwefelkupfer in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt wird. Durch Auslaugen des Röstguts gewinnt man Kupfervitriol, durch nochmaliges Schlämmen schafft man Eisenoxyd weg. Der gereinigte Schliech wird sodann mit Schlackenzuschlag und Kohle in einem Gebläseofen reducirt; das Zinn fliesst durch den Abstich in den Vortiegel, in dem es von der Schlacke gesäubert und entweder, wenn es rein genug ist, sogleich in Barren oder dünne Platten gegossen, oder auch noch gewissen Reinigungsarbeiten unterworfen wird. Man schöpft es nämlich entweder auf einen mit Kohlen abgewärmten, geneigten Heerd und lässt es zwischen den Kohlen herabrinnen, wodurch minder leicht schmelzbare, zinnreiche Legirungen auf dem Heerde bleiben, aus denen man noch durch Klopfen Zinn auspresst; oder man erhitzt das unreine Zinn in Barren nicht bis zur völligen Schmelzung, wodurch reines, leichter schmelzbares zuerst ausfliesst (Aussaigerung), rührt letzteres mit grünem Holze um, oder schöpft es wiederholt aus dem Tiegel und setzt es dadurch der Luftberührung aus, worauf man die entstandene Oxydhaut, die fremde Metalle enthält, entfernt. Zuletzt wird das gereinigte Zinn nach einiger Ruhe ausgeschöpft, das obere als bessere, das untere als schlechtere Sorte in Barren gegossen. Daher hat denn auch das beste Zinn das geringste specifische Gewicht, das unreine 7,6 und noch mehr.

Zinn benutzt man zu Gusswaaren, zum Stanniol, der durch Strecken mit Hämmern hergestellt wird und hauptsächlich zur Spiegelbelegung dient, zum Verzinnen und zur Bereitung von verschiedenen Legirungen und chemischen Präparaten.

Die Verzinnung des Eisens, namentlich Eisenblechs (Weissblech) wird nach dem Beizen und Scheuern der Blechtafeln &c. durch wiederholtes Eintauchen in die mit Talg bedeckte Zinnpfanne, zuletzt in besonders reines Zinn bewirkt, das man mit einem Lappen auf der Oberfläche verreibt. Die noch mit Talg dünn überzogenen Tafeln werden nach dem Anwärmen mit Sägespänen geputzt. Kupfer und Messing verzinnt man nach dem Beizen, Scheuern und Bestreichen mit einer Lösung von Salmiak oder Ammoniumzinkchlorid durch Aufgiessen von flüssigem Zinn und Verreiben auf der Oberfläche. Kleine Gegenstände werden dadurch weiss gesotten, dass man sie in einem verzinneten kupfernen Kessel mit fein granulirtem Zinn, Weinstein und Wasser unter öfterm Umrühren so lange erwärmt, bis sie weiss sind. Der Weinstein löst hier (wie selbst neutrale alkalische Salze) beim Erhitzen etwas Zinn auf, das ungelöste Zinn giebt aber mit den zu verzinnenden Gegenständen eine einfache galvanische Kette, welche das gelöste weinsaure Zinnoxidul in der Art zerlegt, dass sich der elektronegative Bestandtheil zum ungelösten Zinn begiebt und dasselbe nach und nach auflöst, der elektropositive aber auf den kupfernen oder messingenen Gegenständen abgelagert. Ohne Anwesenheit von festem Zinn verzinnt eine blosser Zinnauflösung Kupfer oder Messing nicht.

Verbindungen des Zinns mit dem Sauerstoffe. Man kennt drei Oxyde des Zinns.

1. Das Zinnoxidul,  $\text{Sn}$ , ist ein krystallinisches schwarzes Pulver, das an der Luft geglüht zu weisser Zinnsäure verbrennt; das Zinnoxidulhydrat aber ist weiss und wird durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit Ammoniak oder kohlensaurem Alkali erhalten; es ist in kaustischem Alkali löslich, schlägt sich aber beim Erhitzen der concentrirten Lösung als schwarzes wasserfreies Oxydul nieder. Es ist Salzbasis.

2. Das Zinnoxid,  $\text{Sn}$ , ist graubraun und wird durch Erhitzen des Oxydhydrats unter Luftabschluss erhalten, welches letztere sich durch Kochen einer Zinnsalzauflösung mit Eisenoxydhydrat als weisse, kleisterige, in Ammoniak leicht lösliche Masse abscheidet. Löst sich in Salzsäure und giebt mit Goldlösung Goldpurpur.

3. Die Zinnsäure,  $\text{Sn}$ , findet sich als Mineral (Zinnstein) in viergliedrigen, harten und schweren Krystallen von gelber, rothbrauner oder schwarzbrauner Farbe, die als Zinnerz benutzt werden, und ist künstlich dargestellt ein gelblichweisses, beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelb werdendes Pulver, das unschmelzbar und feuerbeständig ist, von keiner Säure aufgelöst wird und durch Schmelzen mit kaustischen und kohlen-sauren Alkalien schwierig in zinnsaures Alkali verwandelt wird. Es wird durch Verbrennen des Zinns an der Luft (Zinnsasche), oder durch Glühen der Zinnsäurehydrate erhalten und wird als Polirpulver und weissfärbender Bestandtheil des Emails gebraucht. Die Zinnsäure hat zwei iso- oder polymerische Hydrate, das <sup>a</sup>Zinnsäurehydrat und das <sup>b</sup>Zinnsäurehydrat, die sich in chemischer Beziehung sehr verschieden verhalten, aber ebenso als Säuren wie als schwache Basen auftreten. Das <sup>a</sup>Hydrat erhält man durch Fällung des Zinnsuperchlorids mit Ammoniak als weisse kleisterige, beim Trocknen glasartig werdende Masse; das <sup>b</sup>Hydrat durch Behandlung des Zinns mit mässig starker Salpetersäure als weisses Pulver. Das <sup>a</sup>Hydrat löst sich leicht in verdünnter Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure auf und wird durch Kochen der verdünnten Auflösungen wieder gefällt. Aus seinen Auflösungen wird es durch Ammoniak niedergeschlagen. Sättigung mit Kali erzeugt keinen Niederschlag, aber überschüssiges Kali giebt eine Fällung von <sup>a</sup>zinnsaurem Kali, die in Wasser auflöslich ist. Kohlen-saures Kali giebt unter Aufbrausen einen voluminösen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löst. Aus der durch Schmelzung von Zinnsäure mit Alkali und Behandlung mit Wasser gewonnenen Lösung fallen Säuren <sup>a</sup>Hydrat, das in Säuren löslich ist. Das <sup>b</sup>Hydrat ist in Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure ganz unlöslich, löst sich aber auf, wenn man es zuerst mit Salzsäure kocht und dann Wasser zusetzt. Aus der verdünnten Auflösung wird durch Kochen <sup>b</sup>Zinnsäurehydrat niedergeschlagen. Es löst sich ferner in selbst überschüssiger Kalilösung und wird nicht durch Erhitzen gefällt, daher giebt auch die salzsaure Lösung mit Kali einen Niederschlag, der sich in überschüssigem Kali löst. Ammoniak schlägt aus der salzsauren Lösung <sup>b</sup>Hydrat nieder, ebenso kohlen-saure Alkalien, ohne jedoch den Niederschlag zu lösen. Schwefelsäure fällt aus der salzsauren Lösung schwefelsaures <sup>b</sup>Zinnsäurehydrat, aus dem Wasser die Schwefelsäure auszieht. — Die Hydrate der Zinnsäure haben grosse Verwandtschaft zu organischen Farbstoffen, weshalb auch so-

wohl von zinnsauren Salzen als Zinnsalzen in der Färberei und Zeugdruckerei eine ausgedehnte Anwendung gemacht wird.

Unter den zinnsauren Salzen werden die alkalischen als Beizen gebraucht. Sowohl das zinnsaure Kali,  $\text{K} \cdot \text{Sn} + 4\text{H}$ , als das entsprechende Natronsalz sind in Wasser löslich und krystallisirbar, nicht so die zinnsauren Alkalien, welche eine grössere Menge Säure enthalten. Beide Reihen zinnsaurer Salze sind in Alkohol unlöslich, werden von andern alkalischen Salzen aus der Auflösung verdrängt, und geben bei Säurezusatz einen Niederschlag der darin vorhandenen Zinnsäure. Gewöhnlich bedient man sich der zinnsauren Alkalien im aufgelösten Zustande und bereitet sie entweder durch Zersetzung des Zinnsuperchlorids mit kaustischer Lauge, oder durch Verpuffen von Zinnfeilspänen mit Salpeter und ätzendem Alkali und Ausziehen mit Wasser. — Zinnsaures Chromoxyd in verschiedenen Verhältnissen ist der Bestandtheil mehrerer feuerbeständiger Porzellanfarben. Viel Zinnsäure mit wenig Chromoxyd heftig geglüht giebt eine lilafarbene, mit einer grösseren Menge pfirsichblüthrothe bis violette Verbindungen. Zinnsäure mit Kreide und wenigem Chromoxyd geglüht liefert eine rothe Farbe (Pinkcolour).

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Zinns zerfallen in zwei Reihen: Oxydulsalze und Salze der Zinnsäure, welche letztere mehr den Charakter von Doppelsäuren haben. Erstere geben mit Goldchlorid in stark verdünnter Auflösung einen Niederschlag von Goldpurpur und werden von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffammoniak dunkelbraun gefällt; letzterer Niederschlag ist in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoffammoniak nur dann als Sulfid löslich, wenn jenes gelb gefärbt ist; die Salze der Zinnsäure geben mit Goldchlorid keinen Niederschlag und mit Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffammoniak einen hellgelben, in Schwefelwasserstoffammoniak auflöselichen Niederschlag. Zink fällt aus beiden Klassen von Salzen das Zinn metallisch. Mit Soda vor dem Löthrohre erhält man bei der Reduction Zinnkörner.

Zinnchlorür (Zinnsalz),  $\text{Zn Cl}$ , giebt mit Wasser farblose, unangenehm metallisch schmeckende und riechende Krystalle, die beim Erhitzen unter Luftabschluss sich in Wasser, Chlorwasserstoff, flüchtiges, wasserfreies Zinnchlorür und Zinnoxidul zersetzen, in wenigem Wasser löslich sind, durch eine grössere Menge in saures lösliches und basisches unlösliches Salz ( $\text{Sn Sn Cl} + 2\text{H}$ ) zersetzt werden, was man durch Salzsäure- oder Salmiakzusatz verhindern kann. Durch Berührung der Luft mit dem festen oder aufgelösten Salze wird Sauerstoff aufgenommen, Superchlorid und eine Zinnsäure enthaltende basische Verbindung erzeugt, welche letztere Ursache ist, dass altes Zinnsalz auch nicht in wenigem Wasser sich mehr auflösen lässt, und eine mit Salzsäure versetzte Lösung nach längerem Stehen an der Luft nur Zinnsuperchlorid enthält. Wegen dieser grossen Neigung Sauerstoff oder Chlor aufzunehmen, ist das Zinnsalz eines der kräftigsten Reductionsmittel für sauerstoff- oder chlorhaltige Körper. Man bereitet es durch Auflösen von Zinngranalien in kochender Salzsäure in Glasretorten; oder durch Einleiten von feuchtem Chlorwasserstoffgas in Zinngranalien und Abdampfen der sich bildenden Lösung über Zinn in einem zinnernen Kessel. — Das Zinnsalz dient in der Chemie als Reagens und Fällungsmittel, im Grossen in der Färberei und Zeugdruckerei.

\*Zinnsuperchlorid,  $\text{Sn Cl}_2$ , ist eine farblose dünnflüssige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 2,28, die bei  $+ 120^\circ \text{ C.}$  siedet, durch Wasserverbindung an der Luft stark raucht (Spir. fumans Libavii), allmählig Wasser anzieht und damit zu einer zwei- und eingliedrig krystallisirenden Verbindung (mit  $3\text{H}$ ) erstarrt, die sich in Wasser leicht auflöst, beim Kochen, zumal verdünnter Lösungen aber sich zersetzt und \*Zinnsäurehydrat hinterlässt. Das wasserfreie Superchlorid entsteht durch Einwirkung des trocknen Chlorgases auf fein zertheiltes Zinn; auch durch Destillation von schwefelsaurer Zinnsäure mit geglühtem Kochsalz aus einer eisernen Retorte und Rectification des Destillats mit Schwefelsäure aus einer Glasretorte. Wasserhaltige Auflösungen (sogenannte Compositionen der Färber) gewinnt man ausserdem durch Lösen des Zinns in Königswasser, das nicht überschüssige Salpetersäure enthält; durch Erwärmen der salzsauren Lösung des Zinnchlorürs mit Salpetersäure; durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Zinnchlorür. Das Zinnsuperchlorid giebt mit 1 Mischungsgewicht Chlorammonium das sogenannte Pinksalz, das in der Zeugdruckerei als Beize benutzt wird, und entsteht, wenn man concentrirte Lösungen von beiden Salzen vermischt. Es ist unverändert sublimirbar in Achtfächern, löst sich leicht in Wasser auf, zersetzt sich aber beim Kochen in verdünnter Auflösung vollständig, indem es \*Zinnsäurehydrat hinterlässt.

Verbindungen des Zinns mit dem Schwefel. Es giebt deren zwei

1. Das Einfach-Schwefelzinn (Zinnsulfuret),  $\text{Sn}$ , ist eine dunkelbleigraue, metallglänzende, krystallinisch-blättrige Masse, durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel unter Feuererscheinung entstanden; oder wasserhaltig ein schwarzes Pulver (nass dunkelbraun), durch Fällen von Zinnchlorür mit Schwefelwasserstoff erhalten. Beide lösen sich in kochender Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Bildung von Zinnchlorür, nicht aber in Kalilauge.

2. Das Zinnsulfid (Musivgold),  $\text{Sn}$ , bildet entweder goldgelbe, lebhaft metallartig glänzende Krystallschuppen, die sich weich und schlüpfrig anfühlen und zu einem gelben Pulver zerreiben lassen; oder dunkelgelbe, harte wasserhaltige Stücke, die durch Trocknen aus einem hellgelben Niederschlag entstehen. Ersteres erzeugt sich durch gelindes Erhitzen von Zinnfeilspänen mit Schwefel und Salmiak (der letztere zur Mässigung der Hitze); letzteres durch Fällen von Zinnsuperchlorid mit Schwefelwasserstoffgas. Beide lösen sich durch kochende Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, und mit Erzeugung von Zinnsuperchlorid in Kalilauge, indem zinnschwefeliges Schwefelkalium und zinnsaures Kali entsteht; durch zu starke Erhitzung werden sie zu Einfach-Schwefelzinn. Das auf trockenem Wege bereitete Zinnsulfid dient zum Vergolden von Holz, Gyps u. dergl.

Verbindungen des Zinns mit andern Metallen. Das Zinn lässt sich im Allgemeinen mit leichtflüssigen Metallen leicht legiren. Unter den früher erwähnten Metallen giebt das Zink mit Zinn leicht und zu dünnen Blättchen ausgeschlagen das unächte Blattsilber, und dieses, mit Honig gerieben und ausgewaschen, das unächte Muschelsilber.

## 2. Wassernichtzersetzende Schwermetalle.

Die das Wasser in Gegenwart stärkerer Säuren nicht zersetzenden Schwermetalle sind entweder solche, die sich beim Glühen an der Luft in Basen verwandeln und solche, welche durch mittelbare Oxydation Basen geben, oder solche, die beim Glühen unter Luftberührung Säuren liefern. Die erstere dieser beiden Abtheilungen enthält: Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin und Gold; die letztere besteht aus folgenden Metallen: Osmium, Titan, Tantal, Niobium, Pelopium, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Antimon, Arsenik und Tellur.

### a. Basen gebende Schwermetalle.

#### Das Blei. *Plumbum*. Pb. 1294,65.

Vorkommen. Das Blei findet sich, hauptsächlich mit Schwefel verbunden, theils als selbstständiges Mineral, theils als Bestandtheil vieler Schwefelsalze, sehr selten als Selen- und Tellurblei; aber häufig als Oxyd mit verschiedenen Säuren vereinigt, auch als Chlorblei.

Eigenschaften. Das Blei ist bläulichgrau, lebhaft metallglänzend, vom specifischen Gewichte 11,4, weich, so dass es auf Papier schreibt, bei der Luftwärme geschmeidig und dehnbar, aber von sehr geringer Zähigkeit, schmelzbar bei  $+ 322^{\circ}$  C. und flüchtig in der Weissgluth. An der Luft bedeckt es sich bald mit einer grauen Haut von Suboxyd, noch stärker beim Schmelzen (Bleiasche); in der Glühhitze verwandelt es sich an der Oberfläche in schmelzendes Bleioxydul (Bleiglätte). Es wird in Berührung mit reinem Wasser und bei Luftzutritt, aber unter Abschluss der Kohlensäure, zu flockigem Bleioxydulhydrat, das sich in geringer Menge in Wasser auflöst; bei Anwesenheit von Kohlensäure erzeugt sich unlösliches, lockeres basisch-kohlensaures Salz; aber enthält das Wasser Salze, so überzieht sich das Blei nur sehr langsam mit einer Schicht unlöslichen basischen Bleisalzes von weisser Farbe. Schwefel- und Salzsäure wirken selbst in der Hitze nur wenig auf das Blei; aber Salpetersäure, am besten verdünnte warme, löst es als Bleioxydulsalz auf; ausserdem wird es unter Luftberührung allmählig von verdünnter Essigsäure aufgelöst.

Fast das einzige Erz, aus dem Blei gewonnen wird, ist der Bleiglanz (Schwefelblei). Aus ihm stellt man entweder durch die Röstarbeit, oder seltener durch die Niederschlagsarbeit das Blei dar. Das Röstverfahren geschieht auf verschiedene Weise; einmal dadurch, dass man den gepochten und gewaschenen Bleiglanz röstet (am besten unter Mitwirkung von Wasserdämpfen), wodurch er mit Verflüchtigung von schwefeliger Säure ein Gemenge von Bleioxydul, schwefelsaurem Bleioxydul und Schwefelblei giebt, und dann dieses mit Kohle und Schlacke in einem Schachtofen mit Gebläse niederschmilzt, was durch Abstich drei Schichten, zu unterst von Blei, darüber von sprödem unreinem Schwefelblei (Stein) und zu oberst von Schlacke liefert. Der Stein wird beim Rösten wieder zugegeben. Dann wird aber auch Röstung und Niederschmelzung zugleich im Flammofen mit vertieftem Heerde vorgenommen; die bei diesem Verfahren obenauf sich erzeugende Decke von schwefelsaurem Bleioxydul giebt beim Untertauchen in das geschmolzene Schwefelblei schweflige

Säure und Blei, das man durch den Abstich gewinnt. — Die Niederschlagsarbeit besteht in dem Niederschmelzen des ungerösteten Bleiglanzes mit Gusseisengranalien oder Eisengaarschlacke und Kohle in einem Gebläseschachtofen, wobei Blei, Stein (vorzüglich Schwefeleisen) und Schlacke abgestochen werden.

Das auf die vorstehenden Weisen gewonnene Blei (Werkblei, Werke) enthält kleine Mengen von Silber, Kupfer, Antimon, Arsenik, Schwefel u. s. w., wodurch es härter ist als das reine (daher Hartblei); bei einem gewissen Silbergehalte wird es durch das beim Silber zu erwähnende Verfahren abgetrieben, d. h. in Oxydul verwandelt, wobei zuerst die fremden Stoffe und zuletzt das Silber abgeschieden werden, und dann das reinste Oxydul mit Kohle in Schachtöfen reducirt (gefrischt), wodurch man reines, nur eine Spur Silbers enthaltendes Blei erhält (Frischblei, Weichblei).

Aus schwefelsaurem Bleioxydul reducirt man das Blei durch Anrühren mit Kochsalz und Wasser und Einlegen von Zinkplatten. Aus dem schwammartigen Blei wird Zinkvitriol und Kochsalz ausgewaschen, ersterer durch Eindampfen auskrystallisirt und die Kochsalz enthaltende Mutterlauge zu demselben Zwecke wieder benutzt. Das sehr poröse Blei ist zur Darstellung von Bleisalzen sehr geeignet.

Das Blei wird durch Giessen, Walzen und Ziehen in verschiedene Formen gebracht, in denen es namentlich für den chemischen Fabrikanten unentbehrlich ist, wie Platten für Schwefelsäurekammern, Abdampfpfannen, Bleche zur Auskleidung von Holzgefässen, Röhren für Heber und vieles Andere. Bei allen chemischen Anwendungen wird die Löthung nur durch eine Verschmelzung mittelst des Wasserstoff- oder Leuchtgaslöthrohrs vorgenommen; Gegenstände, die nicht mit Schwefelsäure in Berührung kommen, löthet man mit Bleizinnloth. Ausserdem wird das Blei zu vielen Legirungen gebraucht.

Verbindungen des Bleis mit dem Sauerstoffe. Man kennt deren vier: Suboxyd, Oxydul, Oxyd und Superoxyd.

1. Das Bleisuboxyd,  $Pb$ , ist ein schwarzes Pulver, das an der Luft erhitzt sich entzündet und zu Bleioxydul verbrennt. Es entsteht durch mässiges Erhitzen des oxalsauren Bleioxyduls unter Abschluss der Luft. Mit Oxydul und Blei gemengt bildet es die graue Haut, welche auf dem Blei an der Luft und zumal beim Schmelzen sich erzeugt.

2. Das Bleioxydul,  $Pb$ , krystallisirt in kleinen zweigliedrigen Krystallen von schwefelgelber (durch Sublimation), röthlichgelber oder rother Farbe (durch Krystallisation aus Aetzlauge), oder bildet ein röthlichgelbes Pulver, das in der Glühhitze schmilzt, bei schnellem Abkühlen zur grünlichgelben, bei langsamem unter starker Ausdehnung zur schmutzigothen krystallinisch-schuppigen Masse (Bleiglätte) erstarrt. Es zieht allmählig aus der Luft Kohlensäure an, löst sich etwas in reinem, aber nicht in gewöhnlichem Wasser; die Auflösung bläut Lackmuspapier, wird aber durch die Luft und Löschpapier (beim Filtriren) schon zersetzt. Es löst sich nicht in Schwefel- und Salzsäure (verbindet sich aber damit), durch Salpeter- und Essigsäure wird es leicht aufgelöst, auch durch kaustische Alkalien. Mit Kieselsäure schmilzt es in der Glühhitze leicht zusammen, wesshalb es auch in Glas-, Thon- und Porzellangefässen ohne Angriff des Gefässes und Verunreinigung mit Kieselsäure nicht geschmolzen werden kann. Durch Erhitzen mit Wasserstoffgas, Kohle und organischen Körpern wird es leicht zu Blei reducirt. Das Bleioxydul



ist die Basis der Bleisalze. Seine Darstellung im Grossen geschieht entweder durch Oxydation des glühend-flüssigen Bleis auf dem mit Gebläse versehenen Treibherde (s. Silbergewinnung); oder durch Rühren des geschmolzenen Bleis in einer Muffel bei niedrigerer Temperatur, wodurch das Oxyd pulverförmig (Massicot) gewonnen wird. Im Kleinen erhält man reines Bleioxydul durch gelindes Glühen des salpetersauren Bleioxyduls. — Das Bleioxydulhydrat,  $Pb\ H$ , ist weiss und in geringer Menge in reinem Wasser löslich; es entsteht, wenn Blei an der Luft in reines Wasser gebracht wird; frische Bleifeilspäne geben daher nach einigen Minuten in ganz reinem Wasser eine schwache Trübung, in unreinem nicht. Kaustische Alkalien fällen aus Bleisalzen Bleioxydulhydrat, das aber leicht etwas Säure zurückhält. — Man wendet das Bleioxydul zur Darstellung mancher Bleisalze (Bleiweiss), der Mennige, Krystall- und Flintgläser, Glasuren, beim Kochen des Leinölfirnisses, des Bleipflasters u. s. w. an.

Das Bleioxyduloxyd (Mennige),  $Pb\ P_b$ , ist ein hellscharlachrothes Pulver, das in concentrirter Essigsäure sich farblos auflöst, aber allmählig in essigsäures Bleioxydul und sich absetzendes braunes Bleisuperoxyd verwandelt wird, welche Veränderung es durch Salpetersäure sogleich erleidet. Ist unlöslich in Kalilauge und wird durch Glühhitze in Bleioxydul und Sauerstoffgas zersetzt. Die als Farbstoff und Bestandtheil von Krystallglas und Glasuren benutzte Mennige bereitet man durch gelindes Glühen und beständiges Umrühren von geschlämmtem Massicot in den im Mennigbrennofen stehenden flachen Blechkästen. Bleiweiss giebt die feinste Mennige. Auf diese Weise dargestellt enthält sie immer mehr oder weniger eingemengtes Bleioxydul, wodurch die Farbe oft ins Gelbe fäncirt. Im Kleinen erhält man Mennige auf trockenem Wege durch Schmelzen von Bleiweiss mit chloresurem Kali und Salpeter, Erhitzen bis zum dunkeln Glühen, Auskochen mit Wasser und dann mit Kalilösung; auf nassem Wege durch Kochen von Bleisuperoxyd mit einer alkalischen Lösung von Bleioxydul. Sie kommt auch wiewohl selten im Mineralreich vor.

3. Das Bleioxyd,  $Pb$ , ist ein röthlichgelbes Pulver, das in kaustischen Alkalien unlöslich ist, von Salzsäure mit gelber Farbe aufgelöst wird, sich aber bald in Bleichlorür und Chlorgas zersetzt, mit Sauerstoffsäuren Oxydulsalz und Bleisuperoxyd giebt und durch Glühen in Oxydul und Sauerstoffgas zerfällt. Es schlägt sich nieder, wenn man eine Auflösung von Bleioxydul in kaustischem Alkali mit unterchlorigsaurem Alkali versetzt.

4. Das Bleisuperoxyd,  $P_b$ , findet sich sehr selten als Mineral (Schwerbleierz) in eisenschwarzen sechsgliedrigen Krystallen, die einen braunen Strich haben, und ist künstlich dargestellt ein dunkelbraunes Pulver, das mit Salzsäure übergossen Bleichlorür und Chlorgas giebt, von Salpetersäure nicht verändert wird, durch Glühen aber unter Hinterlassung von Bleioxydul Sauerstoffgas entwickelt. Mit oxydirbaren Körpern zusammengebracht giebt es sehr leicht Sauerstoff an dieselben ab, absorhirt z. B. schwefligsaures Gas, indem es dasselbe unter Erglühen in schwefelsaures Bleioxydul verwandelt, entzündet beim Zusammenreiben Schwefel, Phosphor, Zucker u. s. w. und oxydirt auch in Wasser aufgelöste Stoffe (organische Körper) beim Erwärmen auf nassem Wege. Es vereinigt sich mit Alkalien in der Glühhitze und giebt damit Verbindungen, die in wenigem Wasser löslich und sogar krystallisirbar sind, löst

sich daher auch in sehr concentrirter alkalischer Lauge, schlägt sich aber beim Verdünnen dieser Lösungen nieder. Man erhält Bleisuperoxyd durch Behandeln der Mennige und des Bleioxyds mit Salpetersäure; durch Schmelzen von Bleioxydul mit chlorsaurem Kali unter der Glühhitze; durch Fällen einer kochenden Lösung von essigsauerm Bleioxydul mit unterchlorigsaurem Alkali und Ausziehen des mitgefällten Bleichlorürs durch heisse verdünnte Salpetersäure. — Bleisuperoxyd ist ein Gemengtheil in der Zündmasse der Reibzündhölzer.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Bleis sind theils löslich in Wasser, theils unlöslich, meist farblos oder weiss, die löslichen von süssem und zusammenziehendem Geschmacke; letztere werden durch verdünnte Schwefelsäure und durch Salzsäure weiss gefällt, von welchen Niederschlägen ersterer in Wasser unlöslich, letzterer löslich ist. Ammoniak fällt weisse basische Salze, und Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak erzeugen auch mit unlöslichen Salzen schwarzes Schwefelblei. Zink scheidet das Blei in Gestalt von Blättchen aus. Vor dem Löthrohr mit Soda auf der Kohle behandelt geben sie ein Bleikorn.

Schwefelsaures Bleioxydul,  $\text{Pb} \ddot{\text{S}}$ , kommt als Mineral (Bleivitriol) in weissen zweigliedrigen Krystallen, die denen des Schwerspaths isomorph sind, und derben Massen vor, und ist künstlich dargestellt ein weisses Pulver, das sich in Wasser sehr wenig löst, in concentrirter Schwefelsäure etwas, fällbar durch Wasser, aber von kaustischem Kali vollständig gelöst wird, in der Glühhitze schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wird als Nebenproduct bei der Darstellung der essigsäuren Thonerde aus schwefelsaurer Thonerde (Alaun) und essigsauerm Bleioxydul gewonnen, und kann zur Darstellung von Chromgelb und Blei dienen.

Salpetersaures Bleioxydul,  $\text{Pb} \ddot{\text{N}}$ , krystallisirt in farblosen oder weissen Achtfächern, die in Wasser löslich, in Salpetersäure unlöslich sind. Durch Kochen einer wässerigen Auflösung desselben mit Blei entsteht gelbes, krystallinisches basisch-salpetrigsaures Bleioxydul, das zur Darstellung des salpetrigsauren Ammoniaks dient.

Phosphorsaures Bleioxydul,  $\text{Pb}^3 \ddot{\text{P}}$ , ist ein weisses Pulver, das sich in Salpetersäure und kaustischem Kali löst, beim Erhitzen schmilzt und beim Erkalten zu einer krystallinisch-polyëdrischen Masse unter Erglühen erstarrt. Entsteht beim Vermischen eines überschüssigen löslichen Bleisalzes mit neutralem phosphorsaurem Natron. Im Mineralreich kommt eine Verbindung desselben mit Bleichlorür,  $3\text{Pb}^3 \ddot{\text{P}} + \text{Pb} \text{Cl}$ , in grünen und braunen sechsgliedrigen Krystallen als Grünbleierz vor, die man mit  $\text{H}$  als weisses Pulver erhält, wenn man eine siedende Auflösung von Chlorblei in eine ebenfalls kochende überschüssige Auflösung von neutralem phosphorsaurem Natron giesst und noch eine Zeitlang kocht. Sowohl das Grünbleierz als die künstliche Verbindung zeigen vor dem Löthrohr die Erscheinung des Erglühens und Krystallisirens.

Bleichlorür,  $\text{Pb} \text{Cl}$ , findet sich sehr selten als Mineral (Cotunnit) in kleinen weissen zweigliedrigen Krystallen, und ist künstlich dargestellt ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser schwerlöslich, in concentrirter Salzsäure löslich, in sehr verdünnter aber unlöslich ist, leicht schmilzt und zur

durchscheinend weissen Masse gesteht. Basisches Chlorblei,  $\text{Pb}^2 \text{Pb Cl}$ , findet sich im Mineralreich selten in gelblich- oder röthlichweissen zweigliedrigen Krystallen (Mendipit), und eine Verbindung von Chlorblei mit kohlen-saurem Bleioxydul,  $\text{Pb Cl} + \text{Pb C}$ , in gelblich-, grünlich- oder graulichweissen, viergliedrigen Krystallen (Blei-hornerz). Ueberbasisches Chlorblei,  $\text{Pb}^7 \text{Pb Cl}$ , bildet eine braungelbe, krystallinisch-blättrige Masse, die zerrieben ein hellgelbes Pulver giebt, das als Farbestoff benutzt wird (Casslergelb) und das man durch Zusammenschmelzen von Mennige mit  $\frac{1}{4}$  Salmiak darstellt.

Bleijodür,  $\text{Pb J}$ , ist ein lebhaft gelbes, schmelzbares, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Pulver, das aus kochendem Wasser in glänzenden gelben Krystallschuppen anschießt und erhalten wird durch Fällen von salpetersaurem Bleioxydul mit Jodkalium.

Borsaures Bleioxydul,  $\text{Pb B}$ , ist ein weisses, zu einem hellgelben leichtflüssigen Glase schmelzbares Pulver, das man durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit einer Boraxlösung erhält und das als Flussmittel für Schmelzfarben dient.

Kieselsaures Bleioxydul entsteht als schweres, leicht schmelzbares, gelbes Gas durch Zusammenschmelzen von Bleioxydul mit Kieselsäure, giebt mit kieselsaurem Alkali farblose Gläser und ist ein Bestandtheil der Bleiglasuren, Krystall- und Flintgläser, des Strasses und der Flussmittel für Schmelzfarben.

Kohlen-saures Bleioxydul,  $\text{Pb C}$ , findet sich in farblosen oder weissen zweigliedrigen Krystallen, denen des Witherits isomorph, als Mineral (Weissbleierz) und wird künstlich als weisses Pulver erhalten durch Fällung eines löslichen Bleisalzes durch kohlen-saures Ammoniak. Es macht einen Bestandtheil des als weissen Farbestoff benutzten Bleiweisses aus, das nach seinen verschiedenen Bereitungsarten entweder  $2\text{Pb C} + \text{Pb H}$  oder  $3\text{Pb C} + \text{Pb H}$  ist. Man unterscheidet die holländische, deutsche; englische und französische Fabrikationsmethode. Nach dem holländischen Verfahren bringt man gegossene und aufgerollte Bleiplatten in Töpfe mit Essig, bedeckt sie lose mit Bleiplatten und stellt sie neben- und übereinander in ein Mist- oder Lohbeet, das man ringsum verschliesst, aber mit einer hinreichenden Zahl Luftlöcher versieht. Luft und Essigdämpfe wirken auf das Blei, erzeugen basisch-essigsäures Bleioxydul, das, durch die Kohlensäure des verwesenden Mists zersetzt, Bleiweiss und essigsäures Bleioxydul giebt, welches letztere wieder die Bildung von basischem Bleisalz veranlasst u. s. f. Die Deckplatten geben das beste Bleiweiss, das Schieferweiss, das ungemahlen in den Handel kommt; die Bleirollen werden unter Wasser aufgerollt, das sich ablösende Bleiweiss mit Wasser gemahlen, geschlämmt und in unglasirten Thonformen zu Broden geformt. Beim deutschen Verfahren (Kremsers Weiss) hängen die Bleiplatten in wasserdichten Kästen, in die man Essig, Trester u. dergl. gebracht hat, in geheizten Zimmern. Durch die englische Methode stellt man Bleiweiss aus gemahlener Bleiglätte dar, die mit einer Lösung von essigsäurem Bleioxydul zum Brei angerührt und unter beständigem Hin- und Herbewegen mit Kohlensäure (durch Verbrennung von Kohlen erzeugt) mehrere Tagelang in Berührung gelassen wird. Durch diese drei Methoden erhält man Bleiweiss von der erstern der oben angegebenen Formeln, und zwar von grösserer Deck-

kraft (feinerer Zertheilung), als nach dem französischen Verfahren, durch das man Bleiweiss von der letzten Formel gewinnt. Bei der französischen Fabrikationsmethode stellt man durch Digestion von Bleioxydul mit Essig eine Auflösung von basisch-essigsauerm Bleioxydul dar, in welche man so lange kohlen-saures Gas hineinleitet, bis die Flüssigkeit sauer ist, dann wird letztere wieder mit Bleioxydul übersättigt, Kohlensäure eingeleitet und so fortgefahren. Ausser etwas essigsauerm Bleioxydul enthält das Bleiweiss oft andere absichtlich zugesetzte weisse Körper, namentlich gemahlene Schwerspath. Letzteren findet man durch Auflösen des Bleiweisses in sehr verdünnter Salpetersäure, wobei er zurückbleibt; fällt man die Lösung durch Schwefelwasserstoff, so giebt sich in der filtrirten Flüssigkeit durch Ammoniak und Oxalsäure Kalkerde (Kreidezusatz) und durch Ammoniak und phosphorsaures Natron Bittererde (Magnesitzusatz) zu erkennen.

Verbindungen des Bleis mit dem Schwefel. Die wichtigste darunter ist

Das Einfach-Schwefelblei, Pb, findet sich als Mineral (Bleiglanz) in bleigrauen, würfelig spaltbaren gleichgliedrigen Krystallen und derben Massen, die pulverisirbar sind, im starken Rothglühen schmelzen, und in noch grösserer Hitze unverändert sublimiren (bleischer Ofenbruch). Ist das gewöhnliche Bleierz und wird auch zur Töpferglasur gebraucht (Glasuretz, Alqui-foux). Künstlich dargestellt ist es ein schwarzes Pulver, das sich in verdünnten Säuren nicht löst, von starker Salpetersäure aber in schwefelsaures Bleioxydul verwandelt und von starker Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung als Chlorblei gelöst wird. Es bildet sich bei der Fällung eines Bleisalzes durch Schwefelwasserstoffgas; letzteres ist auch das empfindlichste Reagens auf Blei in einer farblosen Flüssigkeit, indem dieselbe dadurch gebräunt wird.

Verbindungen des Bleis mit andern Metallen. Es gehört hierher die Metalllegirung, aus der das Schrot gegossen wird. Eine sehr geringe Menge (0,1 bis 0,3 pct.) Arsenik ertheilt dem Blei die Eigenschaft, kugelförmige Tropfen zu bilden. Man schmilzt daher das Blei mit der nöthigen Menge Arsenik zusammen, giesst es in ein eisernes Sieb, das man mit einer festgedrückten Schicht Bleiasche ausgekleidet hat, und lässt das hindurchsickernde Blei von einer bedeutenden Höhe herab (Thurm, Schacht) in Wasser fallen. Zu gröberm Schrot muss diese Höhe bedeutender sein, als zu feinerem. Durch Herabrollen auf einer schiefen Ebene sondern sich die birnförmigen Schrote aus; die runden werden durch Probesiebe sortirt und mit Graphit in drehbaren Tonnen geglättet.

Unter den voranstehenden Metallen ist es besonders das Zinn, das mit dem Blei zu mannigfachen Zwecken legirt wird. 5 Gewichtstheile Zinn mit 1 Blei geben das sogenannte dreistempelige Zinn, das zu Speise- und andern Zinngeräthen verarbeitet wird, und aus dem Essig nur Zinn, aber kein Blei auflöst. Die zum Löthen dienenden Legirungen sind 2 Zinn und 1 Blei (schwaches Schnellloth), 1 Zinn und 1 Blei (Schnellloth), 1 Zinn und 2 Blei (starkes Schnellloth). 3 Zinn und 2 Blei geben eine sehr leichtflüssige Legirung, in der man nach dem Abstreichen der Asche geschliffene Gläser in der Form von Schmucksteinen durch Eintauchen abformen kann (Zinnbrillanten). 1 Zinn und 4 Blei geben eine Legirung, die beim Glühen sich entzündet und

von selbst fortbrennt; man benutzt das zinnsaure Bleioxydul als Material zum Email und zur Emailglasur.

### Das Wismuth. *Bismuthum*. Bi. 1330,38.

Vorkommen. Das Wismuth findet sich hauptsächlich gediegen, selten mit Schwefel verbunden, theils für sich, theils in Doppelsulfureten, am seltensten mit Tellur vereinigt.

Eigenschaften. Das Wismuth krystallisirt in Halbzweimalsechsfächern, die parallel den Flächen des ersten schärfern Halbzweimalsechsfächers und der Endfläche vollkommen spaltbar sind, hat röthlich-silberweisse Farbe, ist lebhaft metallglänzend, vom specifischen Gewichte 9,8, spröde und von geringer Härte, schmelzbar bei  $+ 249^{\circ}$  C. und flüchtig in der Weissglühhitze. An der Luft hält es sich unverändert, überzieht sich aber beim Schmelzen mit einer grauen Haut von Wismuthoxydul, die beim Glühen zu gelbem Oxyd wird. Es löst sich schwer in kochender Schwefel- und Salzsäure, leicht aber in Salpetersäure als Oxyd und in Königswasser als Chlorid. — Das gediegene Wismuth, das in Sachsen im Speiskobalt eingesprengt vorkommt, wird durch Absaugern bei mässiger Hitze [in Thonröhren, die schief im Saigerofen liegen, vom Speiskobalt (Wismuthgrauen) getrennt und letzterer dann zur Smalte verwendet. Das auf diese Weise gewonnene Wismuth enthält stets Arsenik und kleine Mengen anderer Metalle. Rein erhält man es durch Reduction von basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd mit schwarzem Fluss.

Verbindungen des Wismuths mit dem Sauerstoffe. Man kennt 4 Oxyde des Wismuths: Oxydul, Oxyd, Superoxyd und Säure.

1. Das Wismuthoxydul entsteht aus basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd durch Digestion mit Zinnchlorürlösung in verschlossenen Gefässen. Es ist ein schwarzes Pulver, das an der Luft erhitzt zu Oxyd verglimmt, sich in Salzsäure auflöst, von verdünnter Salpetersäure aber in gelöstes Oxyd und sich abscheidendes Metall zerlegt wird. Die auf schmelzendem Wismuth sich bildende Haut scheint dasselbe zu sein.

2. Das Wismuthoxyd,  $\ddot{\text{Bi}}$ , ist ein gelbes, in der Rothglühhitze zur krystallinischen Masse schmelzbares, feuerbeständiges Pulver, das in Säuren sich leicht löst und die Basis der Wismuthsalze ausmacht. Kali und Ammoniak fallen aus diesen Lösungen weisses Wismuthoxydhydrat,  $\ddot{\text{H}}\ddot{\text{Bi}}$ . Es wird durch Glühen mit Kohle oder organischen Körpern, sowie durch Wasserstoffgas leicht reducirt. Man erhält es durch Glühen des Wismuths an der Luft oder durch Erhitzen des basisch-salpetersauren Salzes.

3. Das Wismuthsuperoxyd,  $\ddot{\text{Bi}}$ , ist ein dunkelbraunes Pulver, das sich in heisser Salpetersäure unter Sauerstoff-, in Salzsäure unter Chlorentwicklung löst und erhalten wird, wenn man eine Wismuthlösung, die freies Chlor enthält, durch Kali fällt und den gelben Niederschlag mit einer stark alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Kali kocht.

4. Die Wismuthsäure,  $\ddot{\text{Bi}}$ , ist ein braunes Pulver, das in Kali unlöslich ist, durch kochende Salpetersäure aber mit Hinterlassung von grünem wismuthsaurem Wismuthoxyd gelöst wird. Es entsteht beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kaustischem Kali, in der man Wismuthoxydhydrat

suspendirt hat. Verfährt man ebenso mit einer sehr concentrirten Lösung des Alkalis, so gewinnt man endlich einen rothen Körper, aus dem verdünnte Salpetersäure Kali und Wismuthoxyd auszieht und ein hellrothes Pulver hinterlässt, das Wismuthsäurehydrat,  $\overset{\text{H}}{\text{Bi}}$ , ist. Es wird sehr schwer von Kalilauge mit rother Farbe gelöst, beim Verdünnen schlägt sich rothes saures wismuthsaures Kali nieder. Durch starke Salpetersäure zerfällt das Wismuthsäurehydrat in Wismuthoxyd und Sauerstoff, durch Salzsäure in Wismuthchlorid und Chlor.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Wismuths sind farblos und nur mit Säureüberschuss in Wasser löslich; neutrale Salze werden durch Wasser in saure auflösliche und basische unlösliche oder schwer lösliche Salze zersetzt. In den Auflösungen der Wismuthsalze giebt Kali einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, Schwefelwasserstoff einen schwarzbraunen und Zink einen schwarzgrauen von metallischem Wismuth.

Salpetersaures Wismuthoxyd,  $\overset{\text{Bi}}{\text{N}}^3 + 10\overset{\text{H}}{\text{H}}$ , krystallisirt in farblosen Krystallen, die sehr leicht schmelzen und schon bei mässiger Wärme Wasser und Salpetersäure verlieren. Durch Wasser zerlegt es sich in weisses basisches Salz, das sich abscheidet, und saures auflösliches; durch heisses Auswaschen des basischen Salzes wird ihm immer mehr Säure entzogen. Das basische Salz wird als Arzneimittel, als Fluss für Porzellan- und Glasvergoldung, zur Darstellung reinen Wismuthmetalls gebraucht.

Wismuthchlorid,  $\text{Bi Cl}^3$ , ist eine graulichweisse, undurchsichtige, leicht schmelzbare und in mässiger Hitze flüchtige Masse, die mit Wasser in eine sehr saure Auflösung von Wismuthchlorid und in unlösliches basisches Wismuthchlorid zerfällt. Entsteht unter Feuererscheinung, wenn Wismuthpulver in Chlorgas gebracht wird, und wird durch Auflösen von Wismuthoxyd in Salzsäure und Destillation dargestellt. Das basische Salz,  $\overset{\text{Bi}^2}{\text{Bi}} \text{Cl}^3 + \overset{\text{H}}{\text{H}}$ , fällt als perlmutterglänzende, zarte, weiche Schuppen nieder, wenn man eine gesättigte salpetersaure Wismuthlösung in eine concentrirte Kochsalzlösung giesst. Es wurde früher als (schädliche) weisse Schminke (blanc de perle) angewandt.

Verbindungen des Wismuths mit dem Schwefel. Es sind deren bekannt:

1. Das Einfach-Schwefelwismuth,  $\text{Bi}$ , bildet stahlgraue, metallisch glänzende säulenförmige Krystalle und strahlige Massen, die durch Zusammenschmelzen von Wismuth und Schwefel erhalten werden.

2. Das Anderthalb-Schwefelwismuth,  $\overset{\text{Bi}}{\text{Bi}}$ , findet sich als Mineral (Wismuthglanz) in lichtbleigrauen, zweigliedrigen Säulen und strahligen Massen; kann auch durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile dargestellt werden, und ist auf nassem Wege, aus einer Wismuthlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, schwarzbraun oder schwarz und unlöslich in Schwefelwasserstoffammoniak.

Verbindungen des Wismuths mit andern Metallen. Die Legirungen des Wismuths mit Blei und Zinn sind zum Theil so leichtflüssig, dass sie noch unter dem Siedepunkte des Wassers schmelzen (NEWTON's, ROSE's,

D'ARCET's Metall). Man bedient sich derselben zu Metallbädern zum Härten von Stahlinstrumenten, als Schnelllothe, zu Sicherheitsplatten an Dampfkesseln, zum Abklatschen von Holzschnitten, zu welchem letztern Zwecke sich namentlich eine Legirung von 5 Gewichtstheilen Wismuth, 3 Blei und 2 Zinn, die bei  $+ 92^{\circ}$  C. schmilzt, eignet.

### Das Kupfer. *Cuprum*. Cu. 395,60.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich theils gediegen, theils mit Sauerstoff verbunden als Oxydul und Oxyd und vielen Salzen des Oxyds, sehr selten mit Chlor vereinigt, aber sehr häufig mit Schwefel, theils für sich, theils in Doppelsulfureten und Schwefelsalzen, am seltensten als Selenkupfer.

Eigenschaften. Das Kupfer krystallisirt gleichgliedrig, gewöhnlich zu dendritischen Massen verbunden, hat eine rothe Farbe, lebhaften Metallglanz, das specifische Gewicht 8,95, ist sehr geschmeidig und zäh, schmilzt bei angehender Weissglühhitze, absorbirt im flüssigen Zustande Sauerstoff, entlässt ihn aber wieder theilweise beim Erstarren (Spratzen), wodurch das gegossene Metall löcherig und daher specifisch leichter, und durch einen Gehalt von Kupferoxydul spröde wird. Unter einer Decke sauerstoffhaltiger Körper geschmolzen wird es ebenfalls bläsig, aber dicht, wenn man es unter einer Kochsalzdecke schmilzt. An der Luft geglüht bedeckt es sich zuerst mit einem braunrothen Ueberzuge von Kupferoxydul, der äusserlich durch fortgesetztes Glühen allmählig in schwarzes Kupferoxyd übergeht. In trockner und selbst in feuchter Luft, wenn sie frei von Kohlensäure ist, hält sich das Kupfer unverändert; in Gegenwart von Wasser und Kohlensäure aber überzieht es sich an der Luft allmählig mit einer grünen Rinde von wasserhaltigem kohlensaurem Kupferoxyd (*aerugo nobilis*, grüne Patina, fälschlich Grünspan genannt). Es löst sich in siedender concentrirter Schwefelsäure und in kalter verdünnter Salpetersäure, aber weder in kalter, noch heisser verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure; in Berührung mit Luft wird es von den meisten anorganischen und organischen Säuren gelöst.

Die Gewinnung des Kupfers geschieht entweder aus sauerstoffhaltigen oder aus schwefelhaltigen Kupfererzen.

Die erstern (Rothkupfererz, Kupferlasur, Malachit) werden, wenn sie von Quarz begleitet waren, mit Kalkstein, und wenn letzterer ihnen beigemischt war, mit Quarz und Kohle in kleinen Gebläseschachtöfen niedergeschmolzen. Es entsteht metallisches Kupfer (Schwarzkupfer) und eine leichtflüssige Schlacke, die den grössten Theil des in der Beschickung vorhandenen Eisens enthält, nämlich ein Kalkerde-Eisenoxydulsilicat. Durch den Abstich fließen beide in den Vortiegel, aus dem man nach dem Abziehen der Schlacke die erstarrte Schwarzkupferscheibe aushebt.

Schwefelhaltige Kupfererze (Kupferglaserz, Buntkupfererz, Kupferkies, Kupferschiefer) bedürfen einer weitläufigern Behandlung, um den hohen Schwefel- und Eisengehalt zu entfernen. Zuerst röstet man die groben Erze entweder mit etwas Holz auf Haufen oder in Röststadeln, oder als Pulver (Schliech) in Flammöfen bei Steinkohlenfeuer. Es brennt hierdurch Schwefel als schweflige Säure weg, theils bleibt er mit Kupfer- und Eisenoxyd verbunden als Schwefelsäure zurück, von welchen beiden Salzen das letztere am leichtesten durch Hitze zerlegt wird. Der Gewinnung des schwefelsauren

Kupferoxyds wegen werden die gerösteten Erze mit Wasser abgelautet, die Lauge aber auf Kupfervitriol versotten. Der hauptsächlich aus Kupferoxyd, Eisenoxyd, Schwefelkupfer und Schwefeleisen bestehende Rückstand wird mit kieselensäure- und kalkerdehaltigen Zuschlägen in Gebläseschächtföfen niedergeschmolzen, wodurch entweder sogleich Schwarzkupfer, Dünstein und Schlacke, oder nur Kupferstein (eine spröde Verbindung von Eisen, Kupfer und Schwefel) und Schlacke gewonnen werden, was von dem Grade der Röstung abhängig ist. Der in Stücken geschlagene Kupferstein wird wiederholt wie das Erz geröstet und behandelt, und dann zum zweiten Male geschmolzen und dadurch Schwarzkupfer, Dünstein (ein kupferreicherer Kupferstein) und Schlacke erhalten. Letztere muss auch hier das Eisen als Eisenoxydulsilicat aufnehmen; die Kupferschlacke ist daher schwarz und schwer. Der Dünstein wird beim Rösten der Erze oder des Kupfersteins mit aufgegeben.

Das Schwarzkupfer enthält geringe Mengen fremder Stoffe, wie Eisen, Nickel, Schwefel, Arsenik, Antimon, Blei, Silber u. s. w., wodurch es sehr geringe Geschmeidigkeit besitzt und zu keiner Anwendung taugt. Durch das Gaarmachen beseitigt man die fremden Beimengungen. Es wird nämlich entweder auf dem mit Gebläse versehenen Gaarherde in einem breiten Tiegel, oder in dem vertieften Herde eines sogenannten Spleissofens das Schwarzkupfer unter Kohlenbedeckung eingeschmolzen, und, wenn es flüssig ist, eine Zeitlang Luft durch das Gebläse darüber weggeführt, wodurch die in dem Kupfer enthaltenen fremden Stoffe oxydirt und als Oxydhaut obenauf gebracht werden, von wo man sie abzieht. Zugleich bildet sich etwas Kupferoxydul, das dem Kupfer beigemischt bleibt. Man bringt nun durch aufgesprengtes Wasser die Oberfläche des im Tiegel des Gaarherdes befindlichen oder in dem Vortiegel des Spleissofens abgestochenen Kupfers zum Erstarren, hebt die so entstandene Kupferscheibe ab und bringt auf diese Weise alles Kupfer in die Form von kreisrunden Scheiben (Gaarkupfer, Rosettenkupfer). Bei nickelhaltigen Kupfererzen ist die erste Gaarkupferscheibe voller kleiner, in Salpetersäure unlöslicher Krystalle von Nickeloxydul; man stellt sie bei Seite, um daraus ein zur Neusilberfabrikation geeignetes nickelhaltiges Kupfer zu bereiten. Das Gaarkupfer dient zur Darstellung von Kupferlegirungen, wie Messing, Bronze u. s. w. Seines Kupferoxydulgehaltes wegen ist es aber wenig geschmeidig und wird daher für die Verfertigung von Kupferwaren in den Kupferhämmern oder den Werkstätten der Kupferschmiede noch hammergaar gemacht, d. h. noch einmal vor dem Gebläse unter Kohlenbedeckung eingeschmolzen, durch Eintauchen eines Schlackenspiesses und Hämmern der daran sitzenden Kruste auf seine Geschmeidigkeit geprüft, dann in eine mit Lehm angestrichene Form geschöpft und darin langsam erkalten gelassen.

Kupfer wird heiss gewalzt und zu Draht gezogen, auch kalt mit dem Hammer bearbeitet; die durch die mechanische Zusammenpressung erlangte Härte und Ungeschmeidigkeit wird durch Ausglühen wieder aufgehoben. Man löthet es hart mit einem zinkreichen Messing und Borax (Schlageloth), oder weich nach dem Verzinnen mit Klemperloth und Kolophon.

Eine wichtige Anwendung des Kupfers ist die zur Darstellung galvanoplastischer Gegenstände. Man fällt nämlich das Kupfer aus einer Auflösung von Kupfervitriol durch den galvanischen Strom auf ein leitendes Modell, das mit der Kathode oder dem negativen Pole in Verbindung ist. Da das Kupfer nur die nöthige Festigkeit erlangt, wenn der Strom in mässiger Stärke längere



Zeit wirkt, so können nur constante Ketten gebraucht werden; man wendet gewöhnlich die DANIEL'Schen an. Zu den Modellen benutzt man entweder Metalle oder Nichtleiter, wie Talgsäure (Stearin), Gyps, der aber durch eine Talgsäurelösung wasserdicht gemacht sein muss; nichtleitende Modelle werden an den Stellen, an denen sich das Kupfer niederschlagen soll, mit einem leitenden Ueberzuge (Graphit, Bronzestaub u. s. w.) versehen, leitende dagegen da, wo sie sich nicht überziehen sollen, mit einem nichtleitenden Firnis bekleidet. Die Modelle werden in gesättigte Kupfervitriollösung gehängt, durch Drähte mit dem Zink der Batterie verbunden, ihnen gegenüber aber Kupferbleche in die Lösung eingebracht, welche mit dem Kupfer der Batterie in Verbindung stehen, so dass das niedergeschlagene Kupfer sich stets wieder durch Ablösung der Kupferbleche an der Anode (positiven Pole) ersetzt. Ganz in ähnlicher Weise verfährt man beim galvanischen Verkupfern eines andern Metalls. Es geschieht dies namentlich bei Zink und Eisen, wenn sie nachher galvanisch vergoldet werden sollen. Man wendet dazu, um eine recht schön hellrothe Verkupferung zu erlangen, eine lauwarme verdünnte Auflösung von Kupfervitriol in Cyankalium, oder eine alkalisch gemachte Auflösung von kohlenurem Kupferoxyd in Weinstein, oder eine eben solche von Kupferoxydhydrat in schwefligsaurem Natron u. dergl. m. an. — Bringt man einen kupfernen Gegenstand, der mit Aetzgrund (Wachsmischung) gedeckt und radirt ist, mit der Anode in Verbindung und setzt demselben in Kupfervitriollösung eine mit der Kathode verbundene Kupferplatte gegenüber, so erfolgt auf letzterer Kupferfällung, während in den Radirungen des mit der Anode verbundenen Gegenstandes Kupfer aufgelöst, also geätzt wird. Man wendet diese galvanokaustische Methode zur Aetzung von Kupferplatten, Druckwalzen u. s. w. an.

Kupfer in mikroskopisch kleinen Achtflächern giebt dem künstlichen Avauturin sein goldartig-flimmerndes Ansehen. Es besteht dieser Glasfluss aus einem Kali-Natron-Kalkglase, in welchem Eisenoxyd und Zinnsäure ausser den Kupferkrystallen vorkommen; wahrscheinlich bewirkt man die Reduction des Kupfers aus Kupferoxydul während der Schmelzung durch einen Zusatz von Eisenoxyduloxyd und Zinn.

Verbindungen des Kupfers mit dem Sauerstoffe. Man kennt deren 3, ein Oxydul, ein Oxyd und eine Säure.

1. Das Kupferoxydul,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , findet sich als Mineral (Rothkupfererz) in cochenillrothen gleichgliedrigen Krystallen und bildet künstlich dargestellt entweder kleine Krystalle oder ein mehr oder weniger krystallinisches Pulver von cochenillrother Farbe, das durch Erhitzen an der Luft Oxyd, durch Kohle und Wasserstoffgas schon in geringer Glühhitze reducirt wird, in verschlossenen Gefässen sich in Ammoniak als farbloses, an der Luft blau werdendes Kupferoxydulammoniak auflöst, sich aber direct nicht mit Säuren (Salzsäure ausgenommen) verbindet, sondern von denselben in Oxydsalz und Metall zer setzt wird. Farblose Gläser erhalten durch dasselbe eine blutrothe Farbe. Das Kupferoxydulhydrat, das durch Fällung eines löslichen Kupferoxydulsalzes mit Kali erhalten wird, ist gelb und wird von Säuren unzersetzt ohne Farbe aufgelöst, aber sowohl das feste Oxydulhydrat, das nur eine schwache Basis ist, als das in Lösungen befindliche wandeln sich an der Luft schnell in Oxyd um. — Man erhält Kupferoxydul als cochenillrothes Pulver dadurch, dass man

100 Gewichtstheile Kupfervitriol mit 57 krystallisirter Soda zur Trockne abdampft, mit 25 Kupferfeilspänen mengt und kurze Zeit heftig weissglüht, die Masse pulvert und mit Wasser auswäscht. Oder dadurch, dass man Kupferchlorür mit überschüssiger Soda innig mengt, schwach glüht und auswäscht. Auf nassem Wege dadurch, dass man Zucker in Kupfervitriollösung löst, dann so lange Kali zusetzt, bis eine blaue Auflösung entsteht und diese schnell zum Kochen bringt. Es entsteht ferner durch starkes Glühen des Kupfers unter Luftberührung, wodurch das Aeussere Oxyd, das unmittelbar auf dem Kupfer Sitzende Oxydul wird, und macht daher den Hauptbestandtheil des auf den Kupferhämmern gewonnenen Hammerschlags aus. Als dünnen Ueberzug auf Kupfer (englische Bronzierung) erzeugt man Kupferoxydul durch Ueberziehen des Kupfers mit einem Brei von Eisenoxyd und Wasser und Glühen; das Eisenoxyd giebt einen Theil seines Sauerstoffs an das Kupfer ab und verwandelt sich dadurch in Oxyduloxyd. Auch bewirkt man dasselbe auf nassem Wege durch Sieden des Kupfers in einer sehr verdünnten Auflösung von neutralem essigsauerm Kupferoxyd, Salmiak und Essig. — Glas wird in der Regel mit Kupferoxydul nicht durch und durch gefärbt, sondern nur mit Kupferoxydulglas überzogen (Ueberfangglas). Man taucht nämlich die Pfeife zuerst in Glas, das sehr wenig Kupferoxyd enthält, dann nimmt man eine grössere Menge farbloses Glas derselben Mischung damit auf, bläst und bearbeitet die Masse und hält zuletzt den fertigen Gegenstand so lange in ein Schmauchfeuer, bis durch Reduction die dünne Schicht kupferoxydhaltigen Glases von der reducirenden Wirkung der Flamme durchdrungen ist.

2. Das Kupferoxyd,  $\text{Cu}$ , findet sich, wiewohl sparsam, als sogenannte Kupferschwärze im Mineralreich und ist auch künstlich dargestellt ein bräunlichschwarzes oder schwarzes Pulver, das durch Glühhitze nicht zersetzt, durch Erhitzen mit Kupfer in Kupferoxydul verwandelt, durch Wasserstoffgas noch unter der Glühhitze, durch organische Substanzen und Kohle in gelinder Glühhitze reducirt wird. Es löst sich, besonders in Gegenwart der geringsten Menge irgend einer Säure, in Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit, Kupferoxydammoniak, auf, aus welcher durch eine grosse Menge Kali Kupferoxydhydrat gefällt und die unter Luftabschluss durch Kupfer zu farblosem Kupferoxydulammoniak reducirt wird. Angelaufenes Kupfer und Kupferlegirungen lassen sich daher mit Ammoniak putzen. Das Kupferoxyd ist eine starke Basis, verbindet sich mit allen Säuren und wird von vielen aufgelöst; Alkalien fallen aus seinen Lösungen in gewöhnlicher Luftwärme himmelblaues Kupferoxydhydrat,  $\text{Cu H}$ , in der Siedehitze aber schwarzbraunes Oxyd. Man benutzt das Hydrat, gemengt mit Leim (um das Eindringen der Kohlensäure zu hindern) als blaue Kalk- und Papierfarbe (Bremerblau). Gläser werden durch reines Kupferoxyd hellblau (aquamarinfarben) gefärbt; ebenso wie das Alabasterglas (S. 182) behandelt liefern sie das schöne himmelblau durchscheinende Türkisglas. Eisenoxydhaltiges Kupferoxyd färbt aber das Glas grasgrün. — Reines Kupferoxyd gewinnt man durch Glühen des salpetersauren oder kohlen-sauren Salzes; unreines (kupferoxydulhaltiges) ist der beim wiederholten gelinden Glühen und Hämmern des Kupfers entstehende und abfallende Glühspan (Kupferasche).

3. Die Kupfersäure,  $\text{Cu}$ , ist nur in Salzen bekannt, die eine rothe Farbe haben und sich sehr leicht zersetzen. Sie entsteht, wenn man Kupfer-

oxydhydrat mit Kalilauge übergiesst und Chlorgas hineinleitet, wodurch man eine rothe Lösung von kupfersaurem Kali erhält, die sich aber sehr bald unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd zersetzt.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Kupfers sind gewöhnlich Oxydsalze oder diesen entsprechende Haloidsalze. Sie sind im wasserhaltigen Zustande blau oder grün, lösen sich in überschüssigem Ammoniak mit tiefblauer Farbe auf, werden von Kaliumeisencyanür braunroth, von Schwefelwasserstoffgas schwarz und von Zink und Eisen metallisch niedergeschlagen. Vor dem Löthrohr färben sie die Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme hellblau, und mit der Reductionsflamme geschmolzen undurchsichtig braunroth. Sie sind giftig; als Gegenmittel ist Zuckersyrup wirksam.

Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol, blauer, cyprischer Vitriol),  $\text{Cu S} + 5\text{H}_2\text{O}$ , bildet hellblaue, eingliedrige Krystalle (mit 36 pct. Wasser), die an der Luft oberflächlich verwittern, sich in  $2\frac{1}{2}$  Theilen kalten und  $\frac{1}{2}$  kochenden Wassers lösen, durch Erhitzen wasserfrei und weiss werden, aber erst in starker Glühhitze alle Schwefelsäure verlieren. Es erzeugt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure, wenn man Kupfer mit concentrirter heisser Schwefelsäure behandelt, als wasserfreies Salz gemengt mit Halbschwefelkupfer oder mit Verbindungen desselben oder des Einfach-Schwefelkupfers mit Kupferoxyd, die um so mehr des letztern enthalten, je länger der Process dauert, und die beim Verdünnen der Masse mit Wasser als schwarzes Pulver zurückbleiben. Ferner erhält man schwefelsaures Kupferoxyd durch Behandeln von geglühtem Kupfer (Kupferoxyd) mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kupfer unter Zutritt der Luft. Auch wird es bereitet durch Ablaugen des in Flammöfen gerösteten, künstlich dargestellten Schwefelkupfers, so wie im unreinen Zustande (eisen- und zinkhaltig) durch Abwässern gerösteter Kupfererze. Als Nebenproduct gewinnt man ihn in den Kupferwaarenfabriken und Münzwerkstätten beim Beizen des geglühten Kupfers und legirten Silbers sehr rein; beim Beizen des Messings (Messingwerke, Messingknopffabriken) aber zinkhaltig. Durch freiwillige Oxydation von schwefelhaltigen Kupfererzen erzeugen sich bisweilen in den Bergwerken kupfervitriolhaltige Grubenwasser (Cämentwasser), aus denen man durch altes Eisen das Kupfer fällt. Der Kupfervitriol findet in der Färberei, Galvanoplastik, bei galvanischen Apparaten, als Holzconservierungsmittel, zur Darstellung mehrerer blauer und grüner Farben Anwendung.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd mit Kupferoxyd-Ammoniak (Kupferammoniak),  $\text{NH}_4^+ \text{S} + \text{NH}_3 \text{Cu}$ , krystallisirt in dunkellasureblauen Säulen, die sich mit tiefblauer Farbe in Wasser lösen, an der Luft zuerst hellblau und dann grün werden, und schnell erhitzt ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul hinterlassen. Erzeugt sich durch Auflösen von Kupfervitriol in überschüssigem Ammoniak und Fällen mit Alkohol (Krystallpulver) oder behutsames Aufgiessen von Alkohol (krystallisirt). Es wird hin und wieder in der Zeugdruckerei und zu blauen Feuerwerkssätzen gebraucht.

Salpetersaures Kupferoxyd,  $\text{CuN} + 3\text{H}_2\text{O}$ , erzeugt blaue Krystalle, die ätzend wirken und an der Luft zerfliessen, beim Erhitzen grünes unlösliches basisches Salz,  $\text{Cu}^+ \text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ , werden und beim Glühen schwarzes Kupferoxyd hinterlassen. Entsteht beim Auflösen von Kupfer in mässig starker Salpeter-

säure und behutsamem Abdampfen. Wird in der Zeugdruckerei und Farbenbereitung angewendet, dient auch zur Darstellung des reinen Kupferoxyda.

Kupferchlorid,  $\text{Cu Cl} + 2\text{H}$ , bildet smaragdgrüne Krystalle, die rasch wirken, an der Luft zerfliessen und sich auch in Alkohol leicht auflösen. Wird durch gelindes Erhitzen gelbbraun und wasserfrei und nimmt dann an der Luft wieder Wasser auf, indem es zuerst zu einer braunen allmählig grün werdenden Lösung zerfliesst. Eine sehr verdünnte Auflösung giebt auf weissem Papier farblose Schriftzüge, die in gelinder Wärme gelb werden, beim Abkühlen aber wieder verschwinden (gelbe sympathetische Diase). Durch stärkere Hitze zerfällt das Kupferchlorid in braunes Kupferchlorür und Chlor. Wird erhalten durch Auflösen des Kupfers in Königswasser oder von Kupferoxyd in Salzsäure, und entsteht auch beim Vermischen von Kupfervitriol mit Kochsalz oder Salmiak. Dient zu grünem Spiritusfeuer.

Kupferchlorür,  $\text{Cu Cl}$ , krystallisirt in kleinen, weissen Halbachtflächen oder ist ein weisses krystallinisches Pulver, das in schwacher Glühhitze zur gelben oder braunen krystallinischen Masse schmilzt, an der Luft grünes basisches Chlorid wird, sich nicht in Wasser, wohl aber in starker Salzsäure und in Ammoniak ohne Farbe löst. Es entsteht (chloridhaltig) durch Erhitzen von Kupferchlorid, und unter Erglühlen durch Einbringen eines glühenden Kupferdrahtes in Chlorgas; wird als weisser Niederschlag gewonnen durch Fällen von Kupferchlorid durch Zinnchlorürlösung, und setzt sich in Krystallen ab, wenn eine Lösung von Kupferchlorid mit Kupfer in verschlossenen Gefässen digerirt, oder eine heiss gesättigte Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure abgekühlt oder mit Wasser vermischt wird.

Kupferjodür,  $\text{Cu J}$ , ist ein graulichweisses, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Alkalien in Jodmetall und Kupferoxydul zersetzt wird, und entsteht, wenn man Jodkaliumlösung mit einer mit schwefliger Säure gesättigten Auflösung von Kupfervitriol vermischt und erhitzt. Jodkalium und Kupfervitriol dagegen geben Kupferjodür und freies Jod.

Kohlensaures Kupferoxyd existirt nicht im neutralen Zustande für sich; man kennt nur Verbindungen desselben mit Kupferoxydhydrat. Im Mineralreich finden sich: Kupferlasur,  $2\text{Cu C} + \text{Cu H}$ , in tiefblauen zwei- und eingliedrigen Krystallen, die zerrieben ein schönes blaues Pulver liefern, das als Malerfarbe (cendres bleues) angewandt wird, und durch Erhitzen oder Kochen mit Wasser sich in Kupferoxyd verwandelt; Malachit,  $\text{Cu C} + \text{Cu H}$ , selten in zwei- und eingliedrigen Krystallen, gewöhnlich als faserige oder erdige Masse, von grasgrüner Farbe, beim Erhitzen und Kochen mit Wasser ebenfalls Kupferoxyd werdend. Der feinfaserige, nierenförmige Malachit ist politurfähig und wird zu Luxusartikeln und Schmuckgegenständen verarbeitet. Durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit kohlensaurem Alkali erhält man einen hellblauen Niederschlag, welcher kohlensaures Alkali enthält; ausgepresst und getrocknet wird er als blaue Farbe (Mineralblau) benutzt. Mit Wasser ausgewaschen wird er dichter und grün, erhält die Mischung des Malachits und wird für sich oder mit Thonerdehydrat oder kohlensaurer Bittererde gemengt als grüne Papier- und Malerfarbe (Bremer, Braunschweiger Grün) angewandt. Auch der an der Luft und in der Erde auf Kupfer und Kupferlegierungen sich bildende grüne Ueberzug (Aerugo nobilis, Patina) hat die Mischung des Malachits und wird künstlich durch Bestreichen mit Salmiak

mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen (basisches Kupferchlorid) nachgeahmt.

Verbindungen des Kupfers mit dem Stickstoffe.

Das Stickstoffkupfer,  $\text{Cu}^6\text{N}$ , ist ein grünlichschwarzes Pulver, das beim Erhitzen bis zu  $+ 300^\circ \text{C}$ . unter schwacher Verpuffung und mit rothem Lichte sich in Kupfer und Stickstoff zersetzt und erhalten wird, wenn man über Kupferoxyd, das in einem Bade von Leinöl bis auf  $+ 250^\circ \text{C}$ . erhitzt wird, trocknes Ammoniakgas leitet.

Verbindungen des Kupfers mit dem Schwefel. Die wichtigsten derselben sind:

1. Das Halbschwefelkupfer,  $\text{Cu}$ , findet sich als Mineral (Kupferglaserz) in schwärzlich-bleigrauen, zweigliedrigen Krystallen und derben Massen, und in Verbindung mit Schwefeleisen als Buntkupfererz,  $3\text{Cu} + \overset{\text{II}}{\text{Fe}}$ , in tobackbraunen, bunt anlaufenden gleichgliedrigen Krystallen und derb; als Kupferkies,  $\text{Cu} + \overset{\text{II}}{\text{Fe}}$ , in messinggelben, viergliedrigen Krystallen und derben Massen, das häufigste Kupfererz. Künstlich entsteht das Halb-Schwefelkupfer durch Einbringen von Kupfer in Schwefeldampf unter Erglühen; man erzeugt im Grossen dasselbe, indem man in Flammöfen Kupfer glüht und in den verschlossenen Ofen Schwefel wirft, wobei sich bisweilen schwärzlich-bleigraue Aechtflächner (also dimorph mit Kupferglaserz) erzeugen; es ist weit leichter schmelzbar als Kupfer. Geröstet liefert es Kupfervitriol.

2. Das Einfach-Schwefelkupfer,  $\text{Cu}$ , kommt sehr selten als amorphes, indigblaues Mineral (Kupferindig) vor, und wird künstlich als schwarzes Pulver erhalten, wenn man Kupfersalze durch Schwefelwasserstoffammoniak fällt. Im feuchten Zustande verwandelt es sich an der Luft schnell in schwefelsaures Kupferoxyd und giebt in verschlossenen Gefässen erhitzt Halb-Schwefelkupfer und Schwefel. Die auf Kupfer und Kupferlegirungen durch Eintauchen in sehr verdünntes Schwefelwasserstoffammoniak erzeugte sogenannte schwarze Bronze ist dasselbe.

Verbindung des Kupfers mit dem Phosphor.

Das Phosphorkupfer ist licht stahlgrau, sehr hart und politurfähig, spröde, leichter schmelzbar als Kupfer und läuft an feuchter Luft durch Bildung von phosphorsaurem Kupferoxyd grün an. Entsteht durch Zusammenbringen von glühendem Kupfer mit Phosphor oder durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Knochenasche, Sand und Kohle. Schmilzt mit Kupfer zusammen und macht letzteres hart.

Verbindungen des Kupfers mit andern Metallen. Unter den früher angeführten Metallen lassen sich besonders Zink, Nickel und Zinn mit Kupfer legiren, von welchen Legirungen mannigfache Anwendung gemacht wird.

Kupfer und Zink geben die verschiedenen Arten von Messing, Tomback, Similor, nächstem Blattgold, Bronzestaub u. s. w. Messing stellt man durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink unter einer Decke von Kohlenstaub in feuerfesten Thontiegeln dar und giesst es entweder in Guss-eisenformen, worauf es noch heiss in Stücke zerschlagen wird (Gussmessing), oder formt es zwischen angewärmten Granitplatten zu Tafeln (Tafelmessing), die zerschnitten durch Walzen zu Blech und durch Ziehen zu Draht verarbeitet werden. Das Messing, welches gewöhnlich aus zwei Gewichtstheilen Kupfer

und 1 Zink besteht, hat eine gelbe Farbe, lebhaften Metallglanz, das specifische Gewicht 8,3, ist feinfaserig im Bruch, härter, elastischer und leichter schmelzbar als Kupfer. Bei der Luftwärme ist es völlig geschmeidig und dehnbar, durch Walzen, Ziehen und Hämmern wird es immer dichter und elastischer, aber auch spröder, durch Ausglühen erhält es seine volle Geschmeidigkeit wieder. In dunkler Glühhitze ist es spröde und brüchig, wesshalb man es stets kalt verarbeitet und nach jedesmaligem Ausglühen sich erst vollkommen abkühlen lässt. Durch Glühen an der Luft wird es äusserlich grau (Gemenge von Kupfer- und Zinkoxyd), durch Beizen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt man die Oxydecke. Ein höherer Kupfergehalt macht es tiefer gelb, zuletzt röthlich, erhöht sein specifisches Gewicht und mehrt seine Dehnbarkeit; durch höhern Zinkgehalt wird es dagegen blasser, im Bruche körnig, leichter und minder dehnbar. Tomback enthält 5 bis 6 Theile Kupfer auf 1 Theil Zink, ist röthlichgelb, hat das specifische Gewicht 8,6, ist härter als Messing und politurfähiger, aber ausgezeichnet geschmeidig, so dass es sich zu dünnen Blättchen ausschlagen lässt (unächtes Blattgold). Mit Honig zerriebenes Blattgold liefert den Bronzestaub.

Kupfer und Zinn geben die verschiedenen Arten von Bronze, z. B. Kanonengut, Rothguss, Glockenspeise, Spiegelmetall u. s. w. Im Grossen stellt man diese Legirungen dadurch dar, dass man in Flammöfen mit vertieftem Herde zuerst das Kupfer einschmilzt, dann das Zinn zusetzt, durch Umrühren mit hölzernen Stangen gleichförmig damit mischt und nun sofort in die Formen absticht. Kleine Mengen Bronze stellt man durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zinn unter einer Decke von Kohlenstaub in feuerfesten Thontiegeln dar. Kanonengut besteht aus 8 bis 10 Theilen Kupfer und 1 Zinn, ist röthlichgelb, wenig geschmeidig, härter als Kupfer und leichter schmelzbar, im Bruche feinkörnig und vom specifischen Gewichte 8,5. Geschmolzenes Kanonengut trennt sich beim langsamen Abkühlen in kupferreichere und zinnreichere Legirungen, welche letzteren wegen ihres geringern specifischen Gewichts in der flüssigen Masse nach oben steigen, und beim Erstarren eine krystallinische Structur annehmen, die mit geringerer Festigkeit verbunden ist. Man giesst desshalb an die Kanonen den sogenannten verlorenen Kopf. Rothguss enthält etwa 6 bis 7 Theile Kupfer auf 1 Theil Zinn, er dient hauptsächlich zu Zapfenlagern und andern Maschinentheilen. Glockenspeise besteht aus 4 bis 5 Theilen Kupfer und 1 Theil Zinn, ist graugelblich, sehr hart und elastisch, spröde, im Bruche feinkörnig, minder zäh als Kanonengut, aber leichter schmelzbar. Glühend in Wasser abgelöscht wird sie weich und lässt sich dann leicht feilen und drehen, durch Glühen und langsames Abkühlen lässt sie sich wieder härten. In einer der Glühhitze nahen Temperatur zeigt sie unter dem Hammer eine gewisse Dehnbarkeit. Das Metall der chinesischen Tamtams und türkischen Becken ist ebenfalls eine Art Glockenspeise. Die Metalllegirung für die Spiegel der Spiegelteleskope besteht aus 2 Theilen Kupfer und 1 Zinn mit einem sehr geringen Zusatz von Arsenik; es ist hell stahlgrau, sehr hart und spröde und im Bruche muschlig. Die zu Statuen angewandte Bronze, welche eine röthlichgelbe Farbe haben soll, muss mehr als 80 pct. Kupfer enthalten; das Uebrige ist zum grössten Theile Zink, zum geringern Zinn und auch etwas Blei.

Kupfer und Nickel geben dehnbare, luftbeständige Metallgemische, welche um so silberähnlicher, je nickelreicher sie sind. Der Wohlfeilheit, Leicht-

schmelzbarkeit und geringern Härte wegen fügt man jener Legirung noch Zink hinzu, wodurch das Neusilber, Argentan oder Pak-fong entsteht. Eine sehr dehnbare Mischung besteht aus 3 Theilen Kupfer, 1 Nickel und 1 Zink. Gussneusilber enthält der grössern Leichtflüssigkeit wegen noch einen geringen Zusatz von Blei, kann aber dann nicht zu Gegenständen dienen, die gestreckt werden sollen. Man stellt die Legirung durch Zusammenschmelzen von Kupfer, Nickelschwamm und Zink unter einer Decke von Kohlenstaub in feuerfesten Thontiegeln dar. Neusilber ist von graulichweisser Farbe, läuft an der Luft gelblich an, ist härter, politurfähiger und elastischer als Messing, kalt ebenso geschmeidig als dieses, aber strengflüssiger; es ist unter den Metallen der schlechteste Leiter der Elektrizität. Seine Verarbeitung geschieht wie die des Messings.

### Das Quecksilber. *Hydrargyrum*. Hg. 1251,29.

Vorkommen. Das Quecksilber findet sich gediegen, am gewöhnlichsten aber als Schwefelquecksilber, theils für sich, theils mit andern Schwefelmetallen verbunden in einer Art Fahlerz, sehr selten mit Selenquecksilber vereinigt, ausserdem als Selenquecksilber mit andern Selenmetallen verbunden, mit Silber als Amalgam, mit Chlor und sehr selten mit Jod.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist silberweiss, lebhaft metallglänzend, bei gewöhnlicher Luftwärme flüssig, erstarrt bei  $-39^{\circ}$  C. zur hämmerbaren Masse und hat das specifische Gewicht 13,6. Es verdunstet schon bei der Lufttemperatur und siedet bei  $+360^{\circ}$  C.; sein Dampf ist farblos und dem menschlichen und thierischen Körper sehr schädlich. Durch Reiben mit Fett oder Schütteln mit Wasser zertheilt es sich zu einem feinen grauen Staube, der durch Erwärmen mit Kali oder Salzsäure sich wieder zu flüssigem Quecksilber vereinigt. An der Luft bleibt es ganz unverändert, nur wenn es leicht oxydirbare Metalle, wie Blei und Zinn enthält, überzieht es sich mit einer grauen Haut. Man kann es durch Destilliren wegen des dabei stattfindenden Stossens nicht gut von den dasselbe verunreinigenden Metallen befreien; von der es bedeckenden Haut reinigt man es durch Durchgiessen durch eine Tüte von steifem Papier mit einem feinen Loch in der Spitze, oder besser Durchpressen durch sämischgaares Leder, aber man schafft auf diese Weise nur die gebildeten Oxyde, nicht die aufgelösten Metalle weg, wesshalb sich die Oxydhaut sehr bald von Neuem erzeugt. Eine bessere Reinigung erlangt man durch Reiben des unreinen Quecksilbers mit etwas Eisenchloridauflösung, wobei sich freilich neben den Chlorüren der übrigen Metalle auch etwas Quecksilberchlorür bildet, oder durch Digestion mit Salzsäure, die mit schwefliger Säure gesättigt ist, anfänglich bei gelinder Wärme, zuletzt bei  $+80^{\circ}$  C., wodurch wenigstens das Zinn vollständig beseitigt werden kann. Das Quecksilber löst sich in kalter Salpetersäure als Oxydul, in kochender als Oxydul, das allmählig sich in Oxyd umändert, auf; es wird von kochender starker Schwefelsäure zuerst in schwefelsaures Oxydul-, dann in Oxydsalz verwandelt, aber von verdünnter und concentrirter, kalter oder heisser Salzsäure nicht angegriffen. Königswasser löst es als Chlorid und salpetersaures Oxyd auf.

Nur weniges Quecksilber wird als gediegenes gewonnen, das meiste aus dem Zinnober dargestellt. Es geschieht dies entweder durch Einstellen des (meist mit Kalkspath brechenden) Zinnobers in thönernen Schalen in die ver-

schiedenen Räume eines Etagenofens, in denen er, der Wirkung der Flamme und der Luft zugleich ausgesetzt, den Schwefel theils als schweflige Säure, theils als schwefelsaure Kalkerde verliert, während das verflüchtigte Quecksilber in einer Reihe von Condensationskammern sich sammelt; oder durch Destillation des mit Kalk oder mit Hammerschlag gemengten Zinnobers aus thönernen Retorten in Vorlagen, die halb mit Wasser gefüllt sind. Versandt wird das Quecksilber in geschmiedeten eisernen Flaschen (aus Spanien), oder starken ledernen Säcken (aus Idria), oder in einzelnen Gliedern sehr starker Bambusrohre (aus China). Ganz reines Quecksilber erhält man nur durch Destillation von reinem Zinnober mit gleichviel Eisenfeilspänen. Man benutzt das Quecksilber zum Füllen meteorologischer Instrumente, zur Amalgamation der Metalle, zur Darstellung der Quecksilbersalze und des Zinnobers.

Verbindungen des Quecksilbers mit dem Sauerstoffe. Es giebt deren zwei, ein Oxydul und ein Oxyd.

1. Das Quecksilberoxydul,  $\text{Hg}$ , ist ein schweres, schwarzes Pulver, das durch Licht und gelinde Wärme in Quecksilberoxyd und Quecksilber, durch starke Hitze in Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt, durch Salzsäure gerade auf in Quecksilberchlorür und Wasser verwandelt und durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch Kali erhalten wird. Ist officinelles Präparat und wird als Zusatz zum Goldpulver bei der Polirvergoldung des Porzellans und Glases gebraucht.

2. Das Quecksilberoxyd,  $\text{Hg}$ , existirt in zwei allotropischen Zuständen als krystallinisches, hellziegelrothes, oder als amorphes gelbes Pulver. Das rothe Oxyd erzeugt sich, wenn man Quecksilber unter Luftzutritt sehr lange Zeit in einer Temperatur erhält, die seinem Siedepunkte nahe ist. Es wird im Grossen durch vorsichtiges Erhitzen des salpetersauren Oxydulsalzes bereitet. Das gelbe Oxyd erhält man durch Fällen einer Quecksilberoxydulauflösung mit überschüssigem kaustischem Alkali. Letzteres wird durch Chlor in braunes Oxychlorid, durch Oxalsäure in weisses Oxydsalz, durch Erwärmen mit einer alkoholischen Solution von Quecksilberchlorid in schwarzes Oxychlorid verwandelt; ersteres nicht. Beide Oxyde sind sehr starke ätzende Gifte, lösen sich in sehr geringer Menge im Wasser auf, werden beim Erhitzen schwarz und erhalten beim Abkühlen ihre Farbe wieder; in starker Hitze zerfallen sie in Quecksilber und Sauerstoffgas. Unter Luftabschluss mit kohlenstoffsaurem, starkem Ammoniak übergossen verwandelt sich das gelbe leichter als das rothe Oxyd in gelbes wasserhaltiges Quecksilberoxyd  $\text{Hg}^3 \text{Hg} \text{N} \text{H}^2 + 3\text{H}$ , das eine starke Basis ist, indem es schnell Kohlensäure anzieht, sich direct mit Säuren verbindet, Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, von starken Basen nur schwierig und beim Kochen zersetzt wird; beim Trocknen über Schwefelsäure verliert es  $\frac{2}{3}$  seines Wassergehaltes und wird dann braun, durch Erhitzen das letzte  $\frac{1}{3}$  ohne Farbveränderung, auf glühenden Kohlen verpufft es ziemlich lebhaft.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Quecksilbers sind entweder Oxydul-, oder Oxydsalze, oder diesen beiden Reihen entsprechende Haloidsalze, theils löslich, theils unlöslich und meist ohne Farbe.

Die Quecksilberoxydulsalze werden durch Kali und Ammoniak schwarz niedergeschlagen, durch Salzsäure weiss und durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak schwarz gefällt.



Die Quecksilberoxydsalze werden durch Kali gelb, durch Ammoniak weiss und bei grossem Säureüberschusse gar nicht, durch Salzsäure nicht, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak zuerst weiss, dann rothbraun und zuletzt schwarz gefällt.

Beide Klassen von Salzen sind vollkommen flüchtig, wenn die Säure flüchtig war, werden auf nassem Wege durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Metall reducirt, und geben mit kohlensaurem Natron trocken in einem Glaskölbchen erhitzt ein Sublimat von Quecksilberkügelchen.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd,  $\text{Hg}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ , ist eine amorphe weisse Masse, die man durch Kochen von Quecksilber mit überschüssiger Schwefelsäure und Abdampfen bis zur Trockenheit erhält. Es wird von Wasser in sehr saures auflösliches und unlösliches citrongelbes  $\frac{1}{3}$  schwefelsaures Salz (Mineralturpeth),  $\text{Hg}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ , verwandelt. Es verträgt gelindes Glühen ohne Zersetzung, wird dabei zuerst gelb, dann roth, beim Abkühlen wieder weiss; in der Rothgluth zersetzt es sich in Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul, welche sublimiren, in schweflige Säure und Sauerstoffgas. Durch Ammoniak wird das neutrale und das basische Salz in weisses, in Säuren lösliches  $\text{Hg}^3\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \text{Hg}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^2$  verwandelt. Das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd dient zur Darstellung der Chlorverbindungen des Quecksilbers.

Salpetersaures Quecksilberoxydul entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber in drei verschiedenen Sättigungsstufen, die zu verschiedenen Zeiten krystallisiren und daher nacheinander gewonnen werden können. Zuerst krystallisirt  $\text{Hg}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$  in zwei- und eingliedrigen farblosen Krystallen, die an trockner Luft allmählig verwittern; dann (aber am schwierigsten)  $\text{Hg}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$  in zweigliedrigen farblosen, nicht verwitternden Krystallen, und zuletzt (am leichtesten)  $\text{Hg}^5\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}^3 + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , in grossen farblosen, eingliedrigen, völlig luftbeständigen Krystallen. Die genannten Salze lösen sich in verdünnter Salpetersäure, geben aber mit Wasser unlösliches hellgelbes  $\text{Hg}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , das durch heisses Wasser in lösliches Oxydsalz und Quecksilber zersetzt und dadurch grau wird. Die salpetersaure Lösung färbt die Haut unter dem Einflusse des Lichtes anfänglich purpurroth, dann schwarz. Trocken erhitzt zerfällt das neutrale Salz in salpetersaure salpetrige Säure und zurückbleibendes rothes Quecksilberoxyd, zu dessen Darstellung es daher benutzt wird. Es dient ausserdem als Quickwasser bei der Feuervergoldung und Versilberung und als Beize der Hasenhaare in der Fabrikation des Hutfilzes. Versetzt man eine möglichst gesättigte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit verdünntem Ammoniak bis sie noch nicht völlig neutral reagirt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von  $\text{Hg}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + \text{Hg}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^3$ , der lösliche Merkur HAHNEMANN's, ein pharmaceutisches Präparat.

Salpetersaures Quecksilberoxyd,  $\text{Hg}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , ist ein syrupartiges, zerfliessliches Salz, das durch Kochen von überschüssiger Salpetersäure mit Quecksilber erhalten wird. Durch Wasser wird es in lösliches saures und weisses  $\frac{1}{3}$  salpetersaures Salz zersetzt, das durch Waschen allmählig alle Salpetersäure verliert und Quecksilberoxyd hinterlässt.

Quecksilberchlorür (Calomel),  $\text{Hg Cl}$ , findet sich sehr selten als Mineral (Quecksilberhornerz) in kleinen, lebhaft glänzenden viergliedrigen Krystallen und bildet künstlich dargestellt entweder schmutzig weisse, faserige, schwere Massen von blassgelbem Strich oder ein weisses Pulver. Es ist im Wasser unlöslich, geschmacklos, verdampft ohne zu schmelzen noch unter der Glühhitze und löst sich beim Kochen mit Salzsäure als Chlorid unter Abscheidung von Quecksilber. Man bereitet es auf nassem Wege als weisses Pulver durch Fällen einer stark verdünnten sauren Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit verdünnter Kochsalzlösung und gutes Auswaschen; oder auf trockenem Wege als krystallinisches Sublimat durch Erhitzen eines trocken zusammengeriebenen Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Quecksilber und Kochsalz. Es ist ein wichtiges Arzneimittel.

Quecksilberchlorid (ätzender Sublimat),  $\text{Hg Cl}$ , bildet farblose, zweigliedrige Krystalle von scharf metallischem Geschmacke, die sehr giftig sind, sich in 22 Theilen kalten, 2 kochenden Wassers und 3 Theilen Alkohol lösen, beim Erhitzen schmelzen und sich dann unzersetzt als weisse, durchscheinende schwere Masse sublimiren. Die Auflösung wird von Eiweiss vollständig niedergeschlagen (daher Eiweiss das beste Gegengift); überschüssiges Ammoniak fällt weisses  $\text{Hg Cl} + \text{Hg N H}^2$ , das beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, Ammoniakgas, Stickstoff und sublimirendes Quecksilberchlorür giebt; Schwefelwasserstoffgas giebt zuerst einen weissen Niederschlag von

$\text{Hg Cl} + 2\text{Hg}$ . Quecksilberchlorid entsteht unter Verbrennungserscheinung, wenn Quecksilber in Chlorgas erhitzt wird, und wird fabrikmässig durch Sublimation eines innigen Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz bereitet. Es ist Heilmittel, dient in verdünnter Auflösung als Conservierungsmittel des Holzes (Kyanisiren von Eisenbahnschwellen) und anderer leicht zersetzbarer organischer Körper (Dinte) und ist schon in sehr geringer Menge ein vorsichtig anzuwendendes Vertreibungsmittel lästiger Insekten.

Quecksilberjodür,  $\text{Hg J}$ , ist ein gelbbraunes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das durch Jodkaliumlösung in sich lösendes Jodid und Quecksilber zersetzt und durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber und Weingeist (zur Lösung des Jodids) bereitet wird.

Quecksilberjodid,  $\text{Hg J}$ , ist dimorph; es krystallisirt nämlich aus einer in der Wärme gesättigten Auflösung von Jodkalium in viergliedrigen, scharlachrothen Krystallen, welche beim Erhitzen zur dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen und dann als gelbe, zweigliedrige Krystalle sublimiren, die von selbst oder durch den gelindesten Druck ruckweise scharlachroth werden. Es entsteht als scharlachrothes Pulver beim Mischen von Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösung, wird aber von einem Ueberschusse eines jeden der beiden Salze, auch von Weingeist leicht und ohne Farbe gelöst. Als Farbestoff ist es zu veränderlich.

Quecksilbercyanid,  $\text{Hg Cy}$ , bildet weisse viergliedrige Krystalle, die sehr giftig sind, sich in Wasser lösen, von Sauerstoffsäuren und Alkalien nicht verändert, durch Wasserstoffsäuren aber in Cyanwasserstoff und Quecksilberhaloidsalz verwandelt und beim Erhitzen in Cyangas, Quecksilberdampf und <sup>b</sup>Cyan zersetzt werden. Entsteht durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Cyanwasserstoff, oder Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser.

Knallsaures Quecksilberoxyd,  $\text{Hg}^2 \text{Cy}^2 \text{O}^2$ , bildet weisse, seiden-glänzende, nadelförmige Krystalle, die in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leichter auflöslich sind, durch einen starken Schlag oder Erhitzung bis auf  $+ 186^\circ \text{C}$ . mit heftigem Knall explodiren, und durch Erhitzung mit Kalilösung unter Abscheidung von Quecksilberoxyd in knallsaures Kali-Quecksilberoxyd zersetzt werden. Erzeugt sich, wenn Quecksilber in überschüssiger warmer Salpetersäure aufgelöst, nach dem Abkühlen Weingeist hinzugefügt, und dann gelinde bis zum Beginn einer heftigen Reaction erwärmt wird, bei der quecksilberhaltige Dämpfe eines Gemenges sehr verschiedenartiger Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol, darunter Salpeteräther und Kohlensäure, entweichen und das Salz in grauen Krystallkörnchen sich ausscheidet (vergl. auch S. 142). Es wird zur Füllung der Zündhütchen benutzt.

Verbindung des Quecksilbers mit dem Stickstoffe.

Das Stickstoffquecksilber,  $\text{Hg}^2 \text{N}$ , ist ein dunkelbraunes Pulver, das beim Erhitzen, durch Schlag oder Reiben heftig explodirt und dadurch erhalten wird, dass man über trocknes gelbes Quecksilberoxyd Ammoniakgas leitet und dann während des Ueberleitens im Oelbade allmählig bis auf  $+ 150^\circ \text{C}$ . erhitzt, so lange sich noch Wasser erzeugt.

Verbindungen des Quecksilbers mit dem Schwefel. Es giebt deren zwei.

1. Das Halb-Schwefelquecksilber,  $\text{Hg}$ , ist ein schwarzes Pulver, das sich durch gelindes Erwärmen in Quecksilber und Einfach-Schwefelquecksilber zersetzt, von denen beim Erhitzen zuerst jenes und dann dieses sich sublimirt. Es entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffammoniak auf Quecksilberoxydsalze.

2. Das Einfach-Schwefelquecksilber,  $\text{Hg}$ , findet sich als Mineral (Zinnober) krystallisirt in Halbzweimalsechseckflächern von röthlich-bleigrauer bis cochenillrother Farbe, auch in körnigen Massen, und ist das Erz, aus dem das Quecksilber dargestellt wird; künstlich bereitet existirt es in zwei allotropischen Zuständen, einem schwarzen und einem rothen. Das schwarze Einfach-Schwefelquecksilber (Quecksilbermoor) entsteht durch Fällung eines Quecksilberoxydsalzes durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zusammenreiben oder Zusammenschmelzen von Quecksilber und Schwefel, auch dadurch, dass man rothes Schwefelquecksilber unter Luftabschluss bis zum angehenden Verdampfen erhitzt und dann schnell abkühlt. Es ist ein schwarzes Pulver, das an der Luft erhitzt mit blauer Flamme brennt, schwefelige Säure und Quecksilberdämpfe giebt, nur von starker warmer Salpetersäure, noch leichter von Königswasser unter Schwefelabscheidung aufgelöst wird, sich auch in concentrirter Schwefelkaliumlösung löst und beim Abdampfen  $\text{K Hg} + 5\text{H}$  in farblosen Nadeln giebt, die durch Wasser in Schwefelkalium und schwarzes Einfach-Schwefelquecksilber zersetzt werden. Das rothe Einfach-Schwefelquecksilber (Zinnober) wird auf trockenem und nassem Wege bereitet. Auf ersterem erhält man es, wenn man zuerst Quecksilber und Schwefel in einer Tonne durch Umdrehen innig vermengt, das Gemenge in einem eisernen stehenden Cylinder mit Helm erhitzt, wobei die Verbindung unter Explosion erfolgt, und dann so stark feuert, dass die Masse in den Helm

sublimirt. Der sublimirte Zinnober bildet dunkelrothe, schwere krystallinisch-faserige Krusten, die zerrieben ein scharlachrothes Pulver liefern. Auf nassem Wege gewinnt man Zinnober durch Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel und mehrstündige Digestion der schwarzen Masse mit Kalilauge bei  $+ 45^{\circ} \text{C.}$ ; oder durch Schütteln von Quecksilber, Schwefel und Schwefelkaliumlösung. Der auf nassem Wege bereitete Zinnober ist ein feines Pulver von noch feurigerer Scharlachfarbe, als der auf trockenem Wege dargestellte, aber als Farbestoff minder haltbar. Der Zinnober verhält sich beim Erhitzen an der Luft wie der Quecksilbermohr, wird aber weder von Kalilauge, noch von starker Salpetersäure aufgelöst; nur Königswasser zersetzt denselben. Der Quecksilbermohr ist mit mehr oder weniger Schwefel gemengt Arzneimittel (*Aethiops mineralis*), der Zinnober Maler- und Lackfarbe, auch Farbestoff des feinen rothen Siegel-lacks.

Verbindungen des Quecksilbers mit andern Metallen. Die Legirungen des Quecksilbers nennt man Amalgame. Es sind dies feste Körper, zum Theil krystallisirbar, nach bestimmten Mischungsgewichten zusammengesetzt, aber mit jeder überschüssigen Menge Quecksilbers mischbar, so dass sie dadurch weich, halbflüssig und, wenn Quecksilber genug da ist, endlich vollkommen flüssig werden können (vergl. S. 154). Durch Hindurchpressen durch sämischgaares Leder oder Zwillich trennt sich das abfließende Auflösungsquecksilber vom zurückbleibenden festen Amalgam. Durch Erhitzung wird aus letzterem das Quecksilber verdampft mit Hinterlassung des andern Metalls. Unter den angeführten Metallen lassen sich Kalium und Natrium, Zink, Cadmium, Zinn, Blei und Wismuth leicht und Kupfer schwieriger direct amalgamiren, unter den nachfolgenden Silber und Gold; die übrigen Leichtmetalle, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel amalgamiren sich, wenn man die Chlortre derselben in wässriger Auflösung auf Natriumamalgam giesst. Zu Apparaten, in denen Quecksilber mit einem Metalle in Berührung kommt, an das es sich durch Amalgamation nicht anhängen soll, wählt man Platin oder Eisen, aber nicht Kupfer, Messing oder Neusilber. Mehrere Amalgame wendet man zu technischen Zwecken an. Zinnamalgam bildet die Belegung der Glasspiegel. Man bewirkt dieselbe auf die Weise, dass man auf einer horizontalen Marmorplatte Stanniol ausbreitet, Quecksilber darauf giesst, die gereinigte Spiegelplatte so hineinlegt, dass keine Luft unter derselben bleibt, sie sodann mit Gewichten beschwert, das überschüssige Quecksilber ablässt, nach einiger Zeit die belegte Platte aufhebt und sie so lange senkrecht stehen lässt, bis das daran haftende Amalgam völlig durch Krystallisation erhärtet ist. Convex- und Concavspiegel belegt man mit einem aus geschmolzenem Zinn und Quecksilber bereitetem Amalgam, das man über das erwärmte Glas spült, auf dem es durch Abkühlen erhärtet und haftet. — Das zu den Reibkissen der Elektrirmaschinen gebrauchte Amalgam besteht aus 1 Theil Zinn, 1 Zink und 2 Quecksilber. — Ein Amalgam aus 1 Zink und 13 Quecksilber dient zur unächten Vergoldung des Kupfers, indem letzteres in Berührung mit erstem unter einer mit Salzsäure versetzten Weinsteinlösung gekocht wird. Unächte kalte Versilberung auf Kupfer oder Messing stellt man mit einem aus gleichen Theilen Zinn, Wismuth und Quecksilber bestehenden Amalgam dadurch her, dass man das mit Knochenmehl oder Schlammkreide gemengte Pulver desselben auf das zu versilbernde Metall aufreibt. — Silber- und Goldamalgame, von denen später die Rede sein wird, braucht man zur Versilberung und Vergoldung im Feuer.

Das Silber. *Argentum*. Ag. 1349,66.

**Vorkommen.** Das Silber kommt häufig gediegen, dann auch in Verbindung mit Gold und seltener mit Quecksilber, Antimon, Arsenik und Tellur vor; am häufigsten mit Schwefel, theils für sich, theils vereinigt mit andern Schwefelmetallen; am seltensten sind die Verbindungen desselben mit Selen, Chlor, Brom und Jod.

**Eigenschaften.** Das Silber krystallisirt in gleichgliedrigen Krystallen (natürlich und künstlich), besitzt eine rein weisse Farbe mit sehr lebhaftem Metallglanz, das specifische Gewicht 10,5 nach dem Schmelzen, und 10,57 nach dem Hämmern, ist sehr dehnbar und geschmeidig, härter als Gold, aber weicher als Kupfer. Es schmilzt leichter als Kupfer und absorbirt beim Schmelzen Sauerstoffgas, sowohl aus der Luft, als aus einer Sauerstoff abgebenden Decke (Salpeter); beim Erstarren entweicht der absorbirte Sauerstoff, indem er flüssiges Silber aus der erstarrenden Oberfläche blumenkohlartig hervortreibt oder auch wohl umherschleudert (das Silber spratzt). Ein Gehalt an fremden Metallen hindert die Sauerstoffabsorption und also auch das Spratzen; giesst man flüssiges Gold in geschmolzenes Silber, so erfolgt das Entweichen des Sauerstoffgases unter lebhaftem Aufbrausen. Eine Decke von Kochsalz oder von Kohlenstaub ist ebenfalls ein Hinderungsmittel des Spratzens. Das Silber oxydirt sich an der Luft weder in gewöhnlicher, noch in höherer Temperatur, aber es läuft durch Schwefelwasserstoff zuerst gelb, dann braun und zuletzt schwarz an. Es löst sich in mässig starker Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Silberoxyd und Stickstoffoxydgas und in siedender concentrirter Schwefelsäure unter Erzeugung von schwefelsaurem Silberoxyd und schwefliger Säure. Im fein zertheilten Zustande ist es, doch nur unter Luftberührung, in wässriger Cyankaliumlösung löslich, indem sich Kaliumsilbercyanid und Kali bilden.

Die Gewinnung des Silbers geschieht je nach seinem verschiedenen Vorkommen auf eine sehr mannigfache Weise.

Sehr reiche und reine Silbererze, wie gediegenes Silber, Antimon- und Arseniksilber, Glaserz, Sprödglasserz, Polybasit, Rothgültigerz, glüht man unter Bleizusatz auf einer mit ausgelaugter Holzasche ausgeschlagenen Schüssel (Test) in einer Muffel, einem Flammofen oder vor einem Gebläse bis alle Einmengungen und fremden Bestandtheile oxydirt und entweder verdampft, oder von der Asche absorbirt (abgetrieben) sind, und das geschmolzene Silber sich spiegelklar zeigt (blickt), worauf man langsam abkühlen lässt, um allzuheftiges Spratzen zu vermeiden.

Schwefelsilber, das im Gemenge mit andern Erzen bricht, die aber nur sehr wenig Blei und Kupfer enthalten dürfen, verarbeitet man durch Amalgamation. Das älteste Verfahren dieser Art ist das amerikanische. Die trocken gepochten Erze werden mit Wasser zum feinsten Schlamm gemahlen, auf einem mit Steinplatten belegten Hofe ausgebreitet, mit Kochsalz bestreut und durch Hindurchreiten von Pferden möglichst gut damit vermengt. Nach einigen Tagen, während welcher sich das Wasser vollständig in der ganzen Erznasse verbreitet hat, wird zuerst gerösteter Kupferkies (schwefelsaures Kupferoxyd enthaltend) und dann Quecksilber in drei längeren Zwischenräumen auf dieselbe Weise darunter gemengt. Schwefelsaures Kupferoxyd und Koch-

salz geben schwefelsaures Natron und Kupferchlorid, letzteres aber (doch nur wenn es in Kochsalzlösung gelöst ist) zersetzt sich mit dem Schwefelsilber in Kupferchlorür, Chlorsilber und freiem Schwefel, das in Kochsalzlösung sich lösende Chlorsilber mit dem Quecksilber in Quecksilberchlorür und Silberamalgam. Das erzeugte Silberamalgam wird mit Wasser ausgeschlämmt, durch Auspressen von überschüssigem Quecksilber befreit und unter kupfernen Glocken, die durch Wasser gesperrt sind, ausgeglüht. Man gewinnt das Silber in der Form poröser Stücke. Diese Amalgamationsmethode erfordert zwar wenig Brennmaterial, aber es geht viel Quecksilber (als Chlorür) dabei verloren. — In Freiberg röstet man die gepochten Erze mit einem Zusatze von Kochsalz in Flammöfen, wobei Schwefeleisen und Schwefelsilber zu schwefelsauren Salzen sich oxydiren, welche sich mit dem Kochsalz zu Eisen- und Silberchlorid, und ersteres mit etwa vorhandenem Silber zu Eisenchlorür und Chlorsilber sich zersetzen. Das Röstgut wird zu feinem Pulver gemahlen, in Tonnen gefüllt, welche sich um ihre Axe drehen, mit Wasser und Eisenstücken versetzt und nun durch Umdrehen untereinander gemengt. Es entsteht Eisenchlorür und Silber, das dann durch zugesetztes Quecksilber aufgelöst und durch nachgegossenes Wasser vom übrigen Erzschlamm getrennt wird. Das abgezapfte flüssige Amalgam presst man durch Zwillichbeutel und destillirt zuletzt von dem in den Beuteln zurückbleibenden festen Amalgame das Quecksilber, das in Wasser aufgefangen wird, ab. Man erhält auf diese Weise ebenfalls das Silber in porösen Stücken.

Silberhaltige Kupfererze wurden sonst entweder auf silberhaltiges Schwarzkupfer verschmolzen und dieses nach dem Legiren mit Blei der Saigerung unterworfen, wodurch man silberhaltiges, durch Abtreiben auf Silber zu verarbeitendes Blei gewann; oder der durch Schmelzung aus den Erzen erhaltene Kupferstein wurde mit Kochsalz und Kalkstein (zur Zersetzung des entstehenden schwefelsauren Kupferoxyds) geröstet und das Röstgut mit Quecksilber amalgamirt, in welchen beiden Fällen, in jenem aus dem bei der Absaigerung zurückbleibenden Kupfer, in diesem aus dem im Amalgamationsrückstande vorhandenen Kupferoxyde durch Schmelzung und Gaarmachen Gaarkupfer gewonnen wurde. In ähnlicher Weise bearbeitete man sehr arme kupferhaltige Silbererze durch Zusammenschmelzen mit geröstetem Bleiglanze (Bleiarbeit) oder mit Schwefelkies und nochmaliges Schmelzen des gewonnenen Rohsteins mit geröstetem Bleiglanze (Roharbeit), wodurch man silberhaltiges Blei erhielt, auf Silber.

In neuern Zeiten sind alle diese Gewinnungsarten des Silbers ausser Gebrauch gekommen, nachdem man die Extraction auf nassem Wege immer mehr verbessert hat. Zuerst röstete man die Silber, Kupfer und Schwefel enthaltenden Erze oder den durch Schmelzung gewonnenen Rohstein mit Kochsalz, laugte das Chlorsilber enthaltende Röstgut mit heisser Kochsalzlösung aus und fällte mittelst Kupfer aus dieser das Silber. Später liess man beim Rösten das Kochsalz weg, verrichtete die Operation aber mit der Vorsicht, dass man die Hitze nicht bis zur Zersetzung des sich bildenden schwefelsauren Silberoxyds steigerte, laugte die geröstete Masse mit heissem Wasser aus und fällte ebenfalls das Silber aus der Auflösung durch Kupfer. Die kupferhaltigen Flüssigkeiten versiedet man auf Kupfervitriol, den Auslaugerrückstand verschmilzt man, wie beim Kupfer angegeben, auf Kupfer.

Silberhaltige Bleierzze werden, wie beim Blei gelehrt, zuerst auf Werkblei verschmolzen und dieses entsilbert. Bei sehr geringem Silbergehalte nimmt man eine Concentrationsarbeit vor, welche darin besteht, das silberhaltige Blei in einem eingemauerten Kessel umzuschmelzen und sehr langsam erkalten zu lassen, wodurch sich zuerst fast silberfreie Bleikrystalle aussondern, die man mit einem angewärmten Schaumlöffel herauszieht, während das zuletzt flüssig bleibende Blei einen grössern Silbergehalt annimmt. Oder man rührt bis zum dunkeln Glühen erhitztes, mit Zink eingeschmolzenes Blei längere Zeit um und lässt während dessen das entilberte Blei langsam vom Boden des Kessels abfließen. Aus dem etwas Zink enthaltenden und daher harten Blei lässt sich durch Verwandeln in Glätte und Reduciren derselben ein reines Blei darstellen; die im Schmelzkessel obenauf befindliche Legirung von Zink, Blei und Silber wird zuerst durch Destillation in thönernen Retorten vom Zink, und das zurückbleibende silberreiche Blei durch Abtreiben vom Blei befreit. Die Treibarbeit wird in einem mit beweglicher Haube, vertieftem Heerde und Gebläse versehenen Flammofen (Treibheerde) vorgenommen, in den man die Werke einträgt, einschmilzt und die Oxydation des Bleis und aller fremden Metalle durch Darüberblasen von Luft befördert. Zuerst entfernt man die leichter oxydirbaren, aber unschmelzbaren Metalloxyde durch Abziehen von der Oberfläche (Abstrich), in dem Masse aber als die Oxydation des Bleis fortschreitet, wird die Oxydecke immer flüssiger und reiner, so dass sie durch einen Einschnitt im Heerde (Glättgasse) von selbst abfließen kann. Man trennt auf diese Weise die zuerst abfließende dunkelfarbige (schwarze) Glätte von der später kommenden, auf Frischblei zu verschmelzenden. Zuletzt bleibt das Silber auf dem Heerde, der durch seinen Mergelausschlag die letzten Antheile Bleiglätte aufsaugt. Nach dem Aufsprengen von warmem Wasser nimmt man den Silberklumpen (Blick), der noch nicht ganz bleifrei ist, aus dem Heerde.

Um zur Bearbeitung geeignetes Silber (Feinsilber) zu erhalten, muss alles auf die eben angegebenen Weisen gewonnene Silber auf dem Teste (s. oben S. 284) feingebraunt werden.

Chemisch rein erhält man das Silber durch Auflösen in Salpetersäure, Fällen durch verdünnte Kochsalzlösung, Auswaschen des Chlorsilbers, Kochen desselben mit Aetzlauge und Zucker und Schmelzen des reducirten Silbers.

Feinsilber wird selten verarbeitet, aber durch Aus schlagen zuerst zwischen Pergamentblättern, dann zwischen Goldschlägerhaut (Oberhaut des Ochsenblinddarms) verfertigt man das ächte Blattsilber daraus, dessen Abfälle mit Honig gerieben und mit Wasser ausgewaschen als ächtes Muschelsilber zum Malen benutzt werden.

Ferner gebraucht man Feinsilber zur Plattirung. Die französische Plattirung, welche hauptsächlich auf Eisen und Stahl ausgeführt wird, geschieht durch Aetzen mit Salpetersäure, um das Metall rauh zu machen, Erhitzen bis zum Blauanlaufen, Auflegen von Blattsilber und Andrücken desselben mit dem Polirstahl, und Fortfahren mit Erhitzen und Aufpoliren von Silberblättern bis zur erwünschten Dicke. Bei der englischen Plattirung, welche zum Theil durch die galvanische Versilberung verdrängt ist, reinigt man sehr dehnbare Kupfer mit Säure, befestigt eine Feinsilberplatte mit umgebogenen Rändern auf der Kupferplatte oder Kupferstange, schiebt dieselbe in eine dicht schliessende Kupferblechkapsel, die hart verlöthet wird, macht sie rothglühend und lässt sie so die Walzen oder den Drahtzug passiren, wodurch die Kapsel abspringt,

der Silberüberzug aber an dem darunter liegenden Kupfer fest haftet und sich mit ihm zu beliebiger Stärke auszieht.

Man benutzt das Feinsilber auch zur Versilberung. Glas und Porzellan zu versilbern bedient man sich eines Silberpulvers, das man aus einer sehr verdünnten neutralen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit ein wenig Schwefelsäure versetzt worden, durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul fällt. Das weisse Silberpulver wird mit etwas antimoniger Säure und Spieköl angetrieben aufgetragen, zur Vermeidung der durch Schwefelwasserstoff stattfindenden Schwärzung nach vollkommenem Trocknen mit einer sehr dünnen Goldschicht überzogen und in der Muffel eingebrannt. Unpolirt ist diese Versilberung matt; soll sie glänzend sein, so wird sie mit dem Blutstein polirt. Glasspiegel kann man durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak, die mit einigen Tropfen Cassia- und Nelkenöl und etwas Weingeist versetzt und filtrirt ist, dadurch versilbern, dass man sie dünn mit der Lösung überzieht, einige Stunden stehen lässt und nachher mit Weingeist abspült.

Die kalte, wenig haltbare Versilberung auf Messing, Kupfer oder verkupferten Eisen wird durch Anreiben mit einem befeuchteten Gemenge von Chlorsilber, Kochsalz und Schlammkreide bewirkt.

Galvanisch versilbert man Messing, Neusilber, Kupfer oder verkupfertes Eisen durch Einbringen der zu versilbernden Gegenstände in eine stark verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Cyankalium, Gegenüberhängen eines Feinsilberblechs und Verbinden von jenen mit der Kathode (dem negativen Pole), von diesem mit der Anode (dem positiven Pole) eines constanten galvanischen Apparats von geringer Stromstärke. Man nimmt die zu versilbernden Gegenstände von Zeit zu Zeit heraus und reibt sie mit Weinsteinpulver ab. Matte Versilberung erhält man auf diese Weise durch Anwendung einer siedenden Auflösung von Chlorsilber in Cyankaliumlösung. Zum Aussparen nicht zu versilbernder Stellen bedient man sich einer syrupdicken Auflösung von Asphalt und Mastix in Terpentinöl, die mit dem Pinsel aufgetragen wird. Bei hinreichender Stärke liefert die galvanische Reduction Silberüberzüge, die sich von gut leitenden Modellen als galvanoplastische Copien ablösen lassen. Um das Silber aus cyankaliumhaltigen Lösungen, aus denen es durch Salzsäure oder Kochsalzlösung nicht gefällt werden kann, wieder zu gewinnen, bedient man sich der Niederschlagung mittelst Schwefelwasserstoffs.

Die Feuerversilberung wird auch auf Messing, Neusilber, Kupfer und verkupferten Eisen dadurch verrichtet, dass man jene Metalle zuerst mit salpetersaurem Quecksilberoxydul verquicht, dann ein aus erhitztem, dünn ausgeschlagenem Quecksilber bereitetes Silberamalgam darauf verreibt und nun das Quecksilber unter einem gut ziehenden Rauchfange über glühenden Kohlen abraucht. Nach jedesmaligem Weiss-sieden mit Weinsteinlösung kann man die Versilberung auf dieselbe Weise wiederholen und sie dadurch verstärken; nach dem letzten Sieden wird mit Seife und dem Polirstahle polirt. Auch dieser sehr haltbaren Art der Versilberung hat wegen der dabei sich entwickelnden schädlichen Quecksilberdämpfe die galvanische Versilberung wesentlich Abbruch gethan.

Die Reduction des Silbers aus verschiedenen seiner Salze durch das Licht begründet die Entstehung von Lichtbildern (Daguerreotypen) und Photographieen.



Zur Verfertigung eines Lichtbildes nimmt man eine wohlgereinigte, galvanisch versilberte Kupferplatte, überzieht sie durch Auflegen auf einem mit gleichförmig ausgebreitetem Jod versehenen Kasten mit einer sehr dünnen goldgelben Schicht Jodsilbers und bringt sie dann im Dunkeln über einen ähnlichen Kasten mit schwacher Bromlösung, wo man sie auch einen Hauch von Bromsilber annehmen lässt. Gegen Tageslicht wohl verschlossen wird sie in die Camera obscura geschoben und nun erst der beleuchtenden Wirkung des abzubildenden lebenden oder leblosen Objects etwa eine Minute lang dargeboten. Wiederum gegen das Licht geschützt bringt man sie in einen Kasten, in welchem man mit mehreren Pausen die Dämpfe mässig warmen Quecksilbers darauf wirken lässt, und durch ein Schaufenster bei Kerzenlicht den Vorgang beobachtet. An denjenigen Stellen nämlich, an denen das intensivere Licht (Lichtstellen) das Silber mit Austreibung der Salzbildner reducirt hat, beschlägt die Platte mit Quecksilberdämpfen, während die tiefsten Schatten unbeschlagen bleiben. Durch Einlegen in eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron löst man die noch zurückgebliebenen Silberhaloidsalze ab und erhält dadurch ein durch das Licht nicht mehr veränderliches Bild, dem man durch Aufgiessen einer stark verdünnten Auflösung von Chlorgold in unterschwefligsaurem Natron und Erhitzen, wodurch eine schwache Goldschicht sich über das ganze Bild ausbreitet, nicht nur einen wärmern Farbenton, sondern auch völlige Luftbeständigkeit verleiht. Die Lichtbilder verhalten sich zu dem Original wie ein Spiegelbild, sind also umgekehrt.

Photographische Bilder stellt man jetzt gewöhnlich auf folgende Weise dar. Eine geschliffene Glasplatte wird nach gründlicher Reinigung mit Tripel, Ammoniak und Alkohol mit einer dünnen Schicht Alkohol und Jodkalium enthaltenden Collodiums übergossen, nach dem Abfliessen des Ueberschusses aber und noch vor dem Trocknen in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so lange eingetaucht, bis sie einen weisslichen Ueberzug von Jodsilber angenommen hat, worauf man, wenn grosse Beschleunigung der Lichtwirkung nöthig ist, noch eine Silberlösung, die mit krystallisirter Essigsäure und etwas Fluorkalium versetzt ist, überfliessen und im Dunkeln vor allem Staube gesichert aufrocknen lassen kann. Die präparirte Platte kommt dann in die Camera obscura. Nach stattgefundener Einwirkung des Lichtes ruft man durch eine mit stärkster Essigsäure versetzte Auflösung von Pyrogallussäure in Wasser, die man rasch überspült, die völlige Reduction des Silbers an den Lichtstellen hervor, ohne auf die Schattenstellen zu wirken, spült mit Wasser gut ab, und fixirt das so gewonnene negative Bild durch eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron, worauf man wieder Abspülen mit Wasser folgen lässt. Nach stattgefundenem Trocknen kann man das auf diese Weise gegen das Licht unempfindlich gemachte negative Bild durch Ueberspülen eines farblosen Firnisses auch vor dem Abreiben sichern. Mittelst eines solchen negativen Bildes kann man nun eine beliebige Anzahl positiver Bilder auf Papier herstellen. Das dazu nöthige Copirpapier verfertigt man aus einem starken, glatten Papiere, indem man dasselbe auf Seesalzwater so lange legt, bis dasselbe gleichmässig angesaugt ist, worauf es durch Pressen zwischen Druckpapier getrocknet wird. Dann legt man es mit derselben Seite auf eine starke Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, lässt es aufgehängt im Dunkeln abtropfen, legt es zum Trocknen auf Wachtuch und bewahrt es gegen Licht geschützt, doch nicht zu lange, auf. Zur Copirung legt man es mit der prä-

positiven Seite auf die präparirte Seite der Glasplatte, deckt eine zweite weisse Glasplatte darauf, und setzt das Packet mit der Bildplatte nach vorn möglichst senkrecht den direct einwirkenden Lichtstrahlen eine genügende Zeitlang aus. Man taucht sodann das gewonnene positive Bild kurze Zeit in reines Wasser und lässt es dann so lange in einer Lösung von unterschwelligsaurem Natrium liegen, bis die röhliche Farbe durch Braun in Schwarz übergegangen ist, darauf es längere Zeit in reines Wasser gelegt und zuletzt durch Pressen zwischen Löschpapier getrocknet wird.

Verbindungen des Silbers mit dem Sauerstoffe. Es giebt deren 3, ein Oxydul, ein Oxyd und ein Superoxyd.

1. Das Silberoxydul,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , ist ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen zu Metall reducirt, auch von Sauerstoffsäuren in Oxyd und Metall zersetzt wird und dadurch entsteht, dass man citronsäures Silberoxyd in der Wärme mit Wasserstoffgas behandelt, den Rückstand in Wasser löst und die dunkelweinrothe Flüssigkeit mit Kali fällt. Auch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd färbt sich durch eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Zinnoxid allmählig dunkelroth.

2. Das Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , ist ein braunes oder schwarzes Pulver, das durch Erhitzen in Sauerstoff und Metall zerfällt, eine starke Basis ist und sich daher mit Sauerstoffsäuren zu löslichen oder unlöslichen Salzen verbindet und erhalten wird, wenn man salpetersaures Silberoxyd durch Kali fällt (braun), oder frisch gefälltes Chlorsilber nach und nach in kochende Kalilauge einträgt und so lange mit Kochen fortführt, bis eine ausgewaschene Probe sich vollständig in Salpetersäure auflöst (schwarz). Mit Ammoniak übergossen verbindet sich das Silberoxyd allmählig mit demselben zu einem schwarzen Pulver (Knallsilber), das sogleich sich niederschlägt, wenn man zu einer ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Kali setzt, und das durch Druck, bisweilen auch nur durch Berührung, selbst im feuchten Zustande, unter heftiger Explosion sich zersetzt.

3. Das Silbersuperoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , bildet eisenschwarze, aus Achteckern zusammengesetzte Nadeln, die beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung in Sauerstoff und Metall zerfallen, mit Schwefelsäure in Oxyd und Sauerstoffgas sich zersetzen, mit concentrirter Salpetersäure eine dunkelweinrothe Lösung geben, die beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung sich entfärbt, und am positiven Pole erhalten werden, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd elektrolytirt.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Silbers, welche nur Oxyd- oder diesen entsprechende Haloidsalze sind, haben keine Farbe, sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich, werden von Kali braun, ebenso von Ammoniak gefällt, aber ein geringer Ueberschuss von Ammoniak löst den Niederschlag sogleich auf, bei überschüssiger Säure entsteht durch Ammoniak gar keine Fällung. Sie geben mit Salzsäure einen weissen käsigen Niederschlag, der sich in Salpetersäure nicht, wohl aber in Ammoniak löst, werden von Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak schwarz, von Eisen, Zink, Kupfer, Quecksilber und Eisenvitriollösung metallisch gefällt. Vor dem Löthrohre mit Soda geschmolzen geben sie ein Silberkorn.

Schwefelsaures Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , krystallisirt in farblosen kleinen zweigliedrigen Krystallen, die in der Hitze unverändert schmelzen und erst in

sehr starker Glühhitze in Silber, schweflige Säure und Sauerstoff zerfallen, sich in kaltem Wasser sehr schwer, besser in kochendem, am leichtesten in Schwefelsäure lösen. Es entsteht beim Rösten des Schwefelsilbers an der Luft und beim Auflösen des Silbers in heisser starker Schwefelsäure, begründet daher die Silbergewinnung durch Extraction und die nasse Scheidung oder Affinirung des kupfer- oder goldhaltigen Silbers. Kupferhaltiges Silber wird, wenn es hohen Silbergehalt hat, geradezu in heisser starker Schwefelsäure aufgelöst, kupferreiches dadurch concentrirt, dass man es in Flammöfen glüht, noch heiss in verdünnte Schwefelsäure wirft, wodurch sich das gebildete Kupferoxyd ablöst und damit abwechselnd so lange fortfährt, bis die genügende Anreicherung erlangt ist, worauf man es ebenfalls in heisser Schwefelsäure in Platin- oder Gusseisenkesseln löst. In die in Bleigefässe gebrachte Lösung stellt man Kupfer, um das Silber auszufällen, was dann noch mit Salpeter geschmolzen wird. Die saure Kupferlösung giebt mit Kupferasche gesättigt reinen Kupfervitriol.

Unterschweifligsaures Silberoxyd,  $\text{Ag}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ , ist ein weisses, süß schmeckendes, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver, das sich sehr leicht in Schwefelsilber und Schwefelsäure zersetzt, mit unterschweifligsauren Alkalien aber in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Doppelsalze giebt, die sowohl beim Erwärmen, als bei Zusatz einer Säure sich in schwefelsaures Alkali und Schwefelsilber zerlegen. Wegen der grossen Neigung des unterschweifligsauren Silberoxyds, alkalische Doppelsalze zu bilden, wirkt unterschweifligsaures Natron auch auflösend auf in Wasser unlösliche Silbersalze, wie Chlor-, Brom- und Jodsilber. Es erzeugen sich dabei Chlor-, Brom- und Jodnatrium und unterschweifligsaures Natron-Silberoxyd, weshalb denn auch das Silber aus den Auflösungen dieser Doppelsalze durch Kochsalzlösung nicht fällbar ist. Auf dies Verhalten gründet sich die Anwendung des unterschweifligsauren Natrons in der Daguerreotypie und Photographie.

Salpetersaures Silberoxyd,  $\text{Ag}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ , krystallisirt in farblosen, zweigliedrigen Tafeln, die sich leicht in Wasser auflösen, auf organische Körper ätzend wirken und dieselben im Licht schwärzen, bei gelinder Hitze unverändert schmelzen und beim Abkühlen zur weissen, krystallinisch-faserigen Masse erstarren, bei stärkerer aber sich zersetzen und Silber hinterlassen. Es wird durch Auflösen von Silber oder Silberoxyd in Salpetersäure und Krystallisation dargestellt; dient in der Chemie als Reagens, in der Medicin und Chirurgie als Heil- und Aetzmittel, zu welchem letztern Zwecke es geschmolzen und in dünne Cylinder geformt wird (Höllenstein). Man gebraucht es bisweilen noch zum Schwärzen organischer Körper, wie des Haars, zum Zeichnen weisser Wäsche u. dergl. m.

Silberchlorid (Chlorsilber),  $\text{Ag}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ , findet sich als Mineral (Hornerz) in perlgrauen Würfeln oder derben Massen, jedoch nur selten. Künstlich dargestellt ist es im feuchten Zustande eine schwere weisse, frischem Käse ähnliche Masse, die beim Trocknen und Zerreiben ein weisses, kreideartiges Pulver giebt; im Tageslichte färbt es sich schnell perlgrau und endlich fast schwarz (doch nicht bei einer geringen Beimengung von Quecksilberchlorür) unter Entwicklung von Chlor und Bildung von schwarzem Silberchlorür, welches letztere auch entsteht, wenn Kupferchlorid mit Silber in Berührung kommt, oder wenn Salmiak auf kupferhaltiges Silber wirkt. Das Chlorsilber ist

unauf löslich in Wasser, verdünnten Säuren und verdünnter Kochsalzlösung, schwer löslich in concentrirter Salzsäure und heisser starker Kochsalzlösung, leicht löslich in Ammoniak (woraus man es in kleinen Würfeln und Achtfächnern krystallisirt erhalten kann), in unterschwefligsaurem Natron und Cyankalium. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer klaren, dunkelgelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer grauen, weichen, zähen und geschmeidigen, im Bruche faserigen Masse (Hornsilber) erstarrt. In starker Glühhitze ist es unzersetzt flüchtig. Trockenes Chlorsilber wird am besten durch Kochen mit Kali und Zucker, Hornsilber durch ein Stück Eisen oder Zink unter Bedeckung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser reducirt. Das Chlorsilber entsteht beim Zusammenkommen von Chlorgas und Silber und beim Fällen eines gelösten Silbersalzes durch verdünnte Salzsäure oder Kochsalzlösung; seine Bildung in käseartigen, schweren Flocken macht die charakteristische Reaction sowohl auf Chlor, als auf Silber aus. Man bestimmt daher das Silber bei quantitativen Analysen gewöhnlich als Chlorsilber; ebenso bei der nassen Münzprobe, die mit einer titrirten Kochsalzlösung vorgenommen wird.

Silberbromid (Bromsilber),  $\text{Ag Br}$ , findet sich sehr selten als Mineral und ist künstlich dargestellt ein gelblichweisses Pulver, das sich weniger leicht in Ammoniak löst als Chlorsilber, im Lichte auch minder schnell grau wird, geschmolzen eine gelbe Masse giebt und in Chlorgas sich in Chlorsilber unter Abscheidung von Brom verwandelt. Es entsteht beim Zusammenkommen von Brom und Silber, auch beim Fällen einer Silberlösung mit Bromkalium.

Silberjodid (Jodsilber),  $\text{Ag J}$ , kommt ebenfalls als sehr seltenes Mineral vor und ist künstlich dargestellt ein blassgelbes Pulver, das sich in Ammoniak fast gar nicht löst, in Chlorgas Chlorsilber wird und Joddampf entwickelt, sonst aber sich wie Chlor- und Bromsilber verhält. Es entsteht beim Zusammenkommen von Joddampf und Silber und beim Fällen einer Silberlösung mit Jodkalium.

Silberfluorid (Fluorsilber),  $\text{Ag F}$ , ist eine farblose, zerfliessliche, in Wasser leicht auflösliche, schmelzbare Masse, welche die Haut im Lichte schwärzt. Es entsteht durch Auflösen von Silberoxyd in Flusssäure und Abdampfen.

Silbercyanid (Cyansilber),  $\text{Ag Cy}$ , ist im feuchten und trocknen Zustande dem Chlorsilber ähnlich, bräunt sich im Lichte, und giebt beim Schmelzen die Hälfte seines Cyangehaltes als Gas ab, während <sup>b</sup>Cyansilber als matte, silberweisse, unschmelzbare Masse zurückbleibt. Es entsteht durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst Blausäure oder Cyankalium, giebt aber mit letzterm ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz, das in Achtfächnern krystallisirt und zur galvanischen Versilberung dient. Daher löst denn auch Cyankalium nicht nur unlösliche Silbersalze, sondern unter Luftberührung auch metallisches Silber auf, indem Kali entsteht.

Kieselsaures Silberoxyd existirt nur als Doppelsalz mit andern kiesel-sauren Salzen, wie die des Glases, und ertheilt denselben eine schöne gelbe Farbe. Man färbt daher Glas gelb durch Schmelzen des Glassatzes mit Silberpulver oder Silbersalzen und bedient sich des Chlorsilbers auch in der Glasmalerei.

### Verbindung des Silbers mit dem Schwefel

Das Schwefelsilber,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , findet sich als dunkelbleigraues, geschmeidiges Mineral (Glaserz) in gleichgliedrigen Krystallen und derben Massen, und wird von ähnlichem Ansehen durch Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel, oder als schwarzes Pulver durch Fällung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffammoniak erhalten. Metallisches Silber läuft daher an schwefelwasserstoffhaltiger Luft oder in Berührung mit solchen Dingen gelb, braun oder schwarz an, welche zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben (gekochte Eier, gekochte schädliche Pilze u. s. w.). Durch gelindes Rösten an der Luft verwandelt sich das Schwefelsilber in schwefelsaures Silberoxyd, durch starkes Glühen giebt es schweflige Säure und Silber. Man benutzt es zu eingelegten Silberarbeiten (Niello).

Das Schwefelsilber kommt in verschiedenen natürlichen Schwefelsalzen vor, die zu den reichsten Silbererzen gehören. Die wichtigsten derselben sind:

Das Rothgiltigerz,  $\text{Ag}_3(\text{As}, \text{Sb})_2$ , sechsgliedrig, in cochenillrothen (arsenikhaltigen) oder dunkelbleigrauen (antimonhaltigen) durchsichtigen oder durchscheinenden Krystallen von rothem Strichpulver.

Das Sprödglasserz,  $\text{Ag}_6\text{Sb}_2$ , in zweigliedrigen, dunkel bleigrauen Krystallen von vollkommenem Metallglanz.

Der Polybasit,  $(\text{Ag}, \text{Cu})_9(\text{Sb}, \text{As})_4$ , in sechsgliedrigen Tafeln von eisenschwarzer Farbe.

Das Antimonfahlerz,  $(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})_4\text{Sb}_3$ , in Halbachtflächen von blei- bis stahlgrauer Farbe.

Verbindungen des Silbers mit andern Metallen. Es sind unter den Legirungen des Silbers mit den vorher angeführten Metallen wegen ihrer Wichtigkeit hauptsächlich nur die mit Blei, Kupfer und Quecksilber zu erwähnen.

Silber schmilzt mit Blei in der Glühhitze leicht zusammen und giebt bleigraue, geschmeidige und weiche Legirungen. Silberhaltiges Blei ist bei einem gewissen geringen Silbergehalte leichter schmelzbar als reines Blei, worauf die Entsilberung strengflüssiger Metalle, z. B. des Kupfers, beruht, wie man sie sonst durch Saigerung (Ausschmelzung durch gelinde Erhitzung) des in der Glühhitze mit Blei zusammengeschmolzenen Kupfers vornahm, ebenso wie die jetzt noch übliche, oben erwähnte Concentrationsarbeit durch Auskrystallisiren des reinen Bleis aus dem silberhaltigen.

Silber legirt sich mit Kupfer je nach dem Gehalte des letztern zu weissen, gelblichen bis röthlichen Gemischen, die als Münz- und Arbeit Silber dienen, weil sie härter und weniger abnutzbar sind, als reines Silber. Arbeit Silber löthet man mit einer Legirung von Feinsilber und Messing, die hämmerbar ist (Silberschlageloth). Durch Glühen wird kupferhaltiges Silber durch die Bildung von Kupferoxyd schwarz; durch Beizen in verdünnter Schwefelsäure oder Sieden in Weinsteinlösung schafft man die Oxydecke weg mit Hinterlassung einer dünnen Schicht feinen Silbers (Weissieden). Den Feingehalt des mit Kupfer legirten Silbers (bei Münzen das Korn genannt) bestimmt man nach der

Anzahl Lothe und Grän, welche im halben Pfunde der Legirung (der rauhen Mark) enthalten sind. Die Mark theilt man in 16 Loth, das Loth in 18 Grän, die Mark also in 288 Grän. Oberflächlich macht man die Silberproben auf dem Probirstein (einem mattgeschliffenen Kieselchiefer), indem man einen mit dem Probesilber gemachten Strich hinsichtlich seiner Farbe mit dem Striche vergleicht, den 16 nach den verschiedenen Legirungen der Mark zusammengesetzte Probestifte hervorbringen. Zur genaueren Bestimmung des Feingehalts dient gewöhnlich die Kapellenprobe; man treibt nämlich in der Muffel des Probirofens ein abgewogenes Korn der Legirung mit einer um so grösseren Bleimenge auf einer kleinen Aschenschüssel (Kapelle) ab, je kupferreicher die Legirung war und wiegt das auf der Kapelle zurückbleibende Silberkorn. Noch genauer ist die nasse Probe, deren beim Chloräther bereits Erwähnung gethan ist.

Silber amalgamirt sich leicht mit Quecksilber, wenn es fein zertheilt mit demselben geschüttelt oder erhitzt wird. Durch Auspressen durch Leder oder Zwillich lässt sich der grössere Theil des Quecksilbers mit etwas Silber entfernen, während ein allmählig erhärtendes Silberamalgam zurückbleibt, ein Verhalten, auf das sich die Silbergewinnung durch Amalgamation gründet. Als Mineral sind bis jetzt zwei Verbindungen  $\text{Ag Hg}^2$  (Amalgam) und  $\text{Ag}^6 \text{Hg}$  (Arquerit), beide in silberweissen gleichgliedrigen Krystallen, gefunden worden. Man gebraucht Silberamalgam zur Feuerver Silberung.

#### Das Gold. *Aurum*. Au. 1229,16.

Vorkommen. Das Gold findet sich grösstentheils gediegen, häufig silberhaltig, sehr selten nur mit Tellur verbunden; als Einmischung ist es in sehr geringer Menge in manchen Schwefelmetallen vorhanden, z. B. im Schwefelkies.

Eigenschaften. Das Gold krystallisirt in gleichgliedrigen Krystallen, besitzt eine hochgelbe Farbe mit lebhaftem Metallglanze im polirten Zustande, das specifische Gewicht 19,3, ist weicher als Silber und das geschmeidigste und dehnbarste aller Metalle. Fein zertheilt ist es braun und matt, in einer Flüssigkeit schwebend mit blauer und in sehr fein ausgeschlagenen Blättchen mit blaugrüner Farbe durchscheinend. Es schmilzt schwerer als Kupfer, leuchtet im flüssigen Zustande mit grünlicher Farbe, und zieht sich beim Erkalten stark zusammen. An der Luft, sowohl bei gewöhnlicher, als bei höherer Temperatur, bleibt es ganz unverändert, lässt sich überhaupt nur mittelbar oxydiren und wird deshalb auch von kalter und heisser Salpetersäure und Schwefelsäure ebenso wenig, wie von Salzsäure angegriffen. Dagegen verbindet es sich direct mit Chlor, mit dem es sich zu löslichem Goldchlorid vereinigt, weshalb es auch von Königswasser aufgelöst wird. Ebenso löst es sich fein zertheilt in warmer Cyankaliumlösung, doch nur unter Luftberührung, mit Erzeugung von Kaliumgoldcyanür und Kali.

Das in losen Geröllmassen und im Sande goldhaltiger Flüsse vorkommende sogenannte Waschgold wird, wenn es grosse Stücke sind, ausgelesen, die kleinen Flittern aber durch Pochen und Waschen gewonnen, und durch Umschmelzen in Tiegeln von den übrigen schweren, mit vorkommenden Mineralsubstanzen getrennt. Ist die Quantität fremdartiger Körper zu gross, um das darin eingemengte Gold durch Ausschmelzung ohne Verlust scheiden zu

können, so amalgamirt man den durch Pochen und Waschen erhaltenen Schliech mit Quecksilber und behandelt das flüssige Amalgam, wie es beim Silber angegeben worden. Goldhaltige Schwefel- und Arsenikkiese benutzt man zuerst durch Röstung auf schweflige und arsenige Säure; die zurückbleibenden Abbrände (basisch schwefel- oder arseniksaures Eisenoxyd) hat man in neueren Zeiten angefangen, erwärmt mit Chlorgas zu behandeln, dann mit heissem Wasser das erzeugte Goldchlorid auszuziehen, und aus der durch wiederholte Auslaugung concentrirten Flüssigkeit das Gold durch ein wohlfeiles Metall, z. B. Blei, zu fällen. Silber- und goldhaltige Kupfer- und Bleierzze werden, wie beim Silber gezeigt worden, auf Silber verschmolzen, wodurch dann der Goldgehalt in letzteres übergeht.

Das durch Amalgamation oder Schmelzung gewonnene Gold ist gewöhnlich silberhaltig, oft ist letzteres auch nur ein goldhaltiges oder güldisches Silber. Die Scheidung beider Metalle geschieht durch die S. 289 beschriebene Affinirung mit Schwefelsäure, die dann am besten verläuft, wenn in der Legirung auf einen Gewichtstheil Gold nicht weniger als  $1\frac{3}{4}$ , und nicht mehr als  $2\frac{1}{2}$  Silber enthalten ist. Ist nämlich weniger Silber vorhanden, so greift die Schwefelsäure das durch das Gold geschützte Silber wenig oder gar nicht an; je grösser aber die Menge des Silbers gegen die des Goldes wird, desto mehr Silber bleibt beim Golde unlösbar zurück. Gold mit geringerem als dem oben angegebenen Silbergehalte muss man daher mit soviel Feinsilber legiren, dass die Menge des Silbers etwa doppelt so viel beträgt, als die des Goldes; durch Eingiessen des flüssigen Metalls in bewegtes Wasser verwandelt man es in Granalien, die dann in Platin- oder Gusseisenkesseln mit starker Schwefelsäure gekocht werden, wodurch man bei silberhaltigem Golde braune poröse Stücke von der Gestalt der Granalien, bei güldischem Silber aber ein braunes Pulver im Rückstande behält. In jenen ist noch mindestens 3 pct., in diesem noch mehr Silber enthalten, was man aber dem Golde durch kochende Schwefel- und Salpetersäure nicht, wohl aber bis auf eine Spur durch Behandlung mit zweifach-schwefelsaurem Alkali bei gelinder Glühhitze und Auskochen mit Schwefelsäure entziehen kann. Der gewaschene Goldrückstand giebt mit Salpeter geschmolzen Feingold; aus den Silberauflösungen fällt man das Silber durch Kupfer. — Chemisch rein stellt man das Gold dar durch Auflösen in Königswasser, Abdampfen alles Säureüberschusses, Auflösen in Wasser, wobei Chlorsilber zurückbleibt, Ansäuern mit Salzsäure, Füllen durch Eisenvitriollösung und Schmelzen des braunen Pulvers mit Salpeter und Borax.

Aus dem Feingold macht man das ächte Blattgold und aus den Abfällen des letztern das ächte Muschelgold ebenso, wie Blattsilber und Muschelsilber. Goldpulver, das zur Vergoldung des Porzellans und Glases geeignet ist, erhält man durch Eingiessen einer neutralen Goldchloridlösung entweder in eine mit Salzsäure angesäuerte Eisenvitriollösung oder in eine warme mit Salzsäure versetzte Lösung von Antimonsuperchlorür. Das feine braune Pulver, das man nur an der Luft trocknen darf, wird zur Verdünnung mit Quecksilberoxydul, mit etwas basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd als Fluss und mit Spieköl verrieben aufgetragen, bei dunkler Rothgluth aufgebrannt und dann mit dem Blutstein polirt.

Feingold gebraucht man ferner zur Vergoldung anderer Metalle. Kalte Vergoldung macht man mit Lappen, die in Chlorgoldlösung getaucht und zu Asche gebrannt werden, durch Aufreiben der letztern mit einem in Salzwasser

getauchten Kork auf die Oberfläche des zu vergoldenden Silbers, Neusilbers, Kupfers oder Messings und Poliren mit einem mit feiner Leinwand überzogenen Korce. — Die nasse Vergoldung wird gewöhnlich auf galvanischem Wege erzeugt und man bedient sich dazu einer Auflösung von trockenem Goldchlorid oder feuchtem Knallgold in Cyankaliumlösung, in die man das zu vergoldende Metall (Eisen, Zinn und Zink vorher verkupfert) mit der Kathode in Verbindung einhängt, während man ein an der Anode befestigtes Feingoldblech ihm gegenüber bringt. Wird die Lösung des Knallgoldes in Cyankalium, mit Kali versetzt, siedend angewendet, so erhält man matte Vergoldung. Durch längeres Verweilen in der Goldsolution kann man ebenso wie durch Kupfer und Silber auch galvanoplastische Arbeiten aus Gold anfertigen. Aus gebrauchten Vergoldungsflüssigkeiten gewinnt man das Gold durch Abdampfen zur Trockne, Mengen mit gleichviel Salmiak und Glühen, wobei die Cyanmetalle zerstört und in Chlormetalle verwandelt werden, das Gold aber als Metall zurückbleibt, das man durch Auflösen und Fällern völlig reinigen kann. — Recht dehnbares Kupfer und Feinsilber kann ebenso mit Gold plattirt werden, wie dies beim Silber angegeben worden. — Auch verrichtet man die Feuervergoldung mit Goldamalgam auf dieselbe Weise, wie die Feuerversilberung. Löst man das untersitzende Metall mit Salpetersäure auf, so hinterbleibt die Goldhaut auf der Innenseite mit rothbrauner Farbe, weil das Gold durch das Quecksilber mit dem vergoldeten Metalle an der Berührungsfäche eine sehr dünne Schicht einer Legirung gebildet hatte, wodurch denn auch die Feuervergoldung fester haftet, als die galvanische, bei der die abgelöste Goldhaut auf beiden Seiten glänzend ist. Mit dem Mikroskope betrachtet erscheint aber diese zusammenhängend, während jene löcherig ist; die galvanische Vergoldung gewährt daher einen bessern Schutz gegen chemische Einflüsse, als die Feuervergoldung.

**Verbindungen des Goldes mit dem Sauerstoffe.** Es giebt deren zwei, ein Oxydul und ein Oxyd.

1. Das Goldoxydul, Au, ist ein violettschwarzes Pulver, das sich durch Erhitzung leicht in Gold und Sauerstoff zersetzt, von Alkohol nicht verändert, durch Salzsäure in Goldchlorid und Gold, durch starke Kalilauge in Goldoxyd-Kali und Gold zerlegt wird. Es geht zwar direct keine Verbindungen mit Sauerstoffsäuren ein, giebt aber doch mittelbar einige Sauerstoffdoppelsalze von grösserer Beständigkeit. Das Goldoxydul erzeugt sich beim Behandeln von Goldchlorür mit verdünnter Kalilauge und entsteht auch bei der Einwirkung organischer Körper auf Goldchlorid (Reaction auf organische Stoffe im Wasser), wesshalb letzteres die Fingerhaut violett färbt.

2. Das Goldoxyd, Au, ist ein braunes Pulver, das durch Erhitzen in Gold und Sauerstoff zerfällt, durch heissen Alkohol ebenfalls reducirt, durch Salzsäure in Goldchlorid verwandelt wird, sich in concentrirter Salpetersäure auflöst, durch Wasser aber wieder niederschlägt, überhaupt keine Verwandtschaft zu andern Sauerstoffsäuren, aber desto grössere zu Basen hat, wesshalb es sich auch in Alkalien auflöst und damit wasserhaltige krystallisirbare Verbindungen giebt. Man erhält es durch Kochen von Goldchlorid mit überschüssigem Kali und Niederschlagen durch verdünnte Schwefelsäure, Auflösen in concentrirter Salpetersäure, Fällern durch Wasser und Auswaschen. Mit flüchtigem Oel zusammengerieben giebt es auf glasirtes oder unglasirtes



Porzellan aufgetragen und in der Muffel eingebrannt die glänzende oder matte Glanzvergoldung, die nur durch Adhäsion festsetzt und daher minder dauerhaft aber wohlfeiler ist, als das mit Goldpulver erzeugte Pelingold.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Goldes sind entweder dem Goldoxyde entsprechende Haloidsalze oder Sauerstoffsalze des Goldoxyduls und diesem entsprechende Haloidsalze.

Goldchlorid,  $\text{Au Cl}^3$ , ist eine dunkelrothe, in Wasser, Alkohol und Aether mit rothgelber Farbe lösliche Masse, die bis auf  $+ 150^\circ \text{C}$ . erhitzt Goldchlorür, in stärkerer Hitze metallisches Gold hinterlässt. Die wässrige Auflösung setzt am Lichte glänzende Goldblättchen ab und wird durch eine grosse Anzahl anorganischer und organischer Körper in der Kälte oder Wärme schneller oder langsamer reducirt. Die wichtigsten dieser reducirenden Substanzen sind Zink, Eisen, Blei, Kupfer, phosphorige und schweflige Säure, Eisenvitriol, Zinnchlorür, saures Antimonsuperchlorür, Oxalsäure. Die wässrige Lösung des Goldchlorids giebt mit Ammoniak einen braungelben Niederschlag von Knallgold, das im getrockneten Zustande durch Reibung oder Erwärmung sehr heftig explodirt. Mit Salzsäure liefert das Chlorgold eine in gelben Nadeln krystallisirende, zerfliessliche Verbindung, die vom Lichte nicht reducirt wird und in der gewöhnlichen Goldauflösung enthalten ist; ebenso verhalten sich die gelben krystallisirbaren Doppelsalze des Chlorgoldes mit Chlorkalium und Chlornatrium. Eine ätherische Auflösung von neutralem Goldchlorid wird zu einer leichten Vergoldung von Stahlwaaren angewendet.

Goldchlorür,  $\text{Au Cl}$ , ist gelblichweiss, zerfällt mit Wasser in Chlorid und Metall.

Goldcyanid,  $\text{Au Cy}^3$ , giebt farblose tafelförmige Krystalle mit Wassergehalt, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen, leicht schmelzen und beim Abdampfen der wässrigen Lösung schon in Goldcyanür und Cyangas zersetzen. Es giebt mit Cyankalium ein farbloses, krystallisirbares Doppelsalz, das man durch allmähliges Eintragen von neutralem Chlorgold in heisse Cyankaliumlösung erhält; durch Abdampfen mit Kieselflussäure und Ausziehen mit Alkohol gewinnt man das reine Goldcyanid.

Goldcyanür,  $\text{Au Cy}$ , ist ein gelbes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, das mit Cyankalium ein farbloses krystallisirbares Doppelsalz erzeugt, aus welchem beim Kochen mit Salzsäure unter Blausäureentwicklung sich Goldcyanür abscheidet. Kaliumgoldcyanür bildet sich beim Auflösen von fein zertheiltem Gold in Cyankaliumlösung unter Luftberührung, auch beim Eintragen von frisch gefälltem Knallgold in heisse Cyankaliumlösung und ist, wie auch das Cyaniddoppelsalz, in den galvanischen Vergoldungsfüssigkeiten enthalten.

Unterschweifligsaures Natron-Goldoxydul,  $3\text{Na S} + \text{Au S} + 4\text{H}$ , ist ein farbloses, nadelförmig krystallisirendes, süssschmeckendes Salz, das sich in Wasser leicht, in Alkohol nicht löst und  $3\frac{1}{2}$  pct. Gold enthält. Durch verdünnte Salz- und Schwefelsäure wird es nicht zersetzt, durch Eisenvitriol und Zinnsalz kein Gold daraus gefällt, aber im Glühen hinterlässt es schwefelsaures Natron und Gold unter Entweichen von schwefliger Säure und Schwefel. Man erhält es durch allmähliges Eintragen von Goldchlorid in eine Lösung von unterschweifligsaurem Natron, Ausfällen mit Alkohol, Wieder-

auflösen in Wasser und abermaliges Fällen, was so lange wiederholt wird, bis der Goldgehalt auf  $37\frac{1}{2}$  pct. gekommen ist. Durch dies Verfahren wird gemengtes Chlornatrium und tetrathionsaures Natron entfernt. Eine stark verdünnte Lösung dieses Salzes wird zur Fixirung der Lichtbilder benutzt.

Zinnsaures Zinnoxidul-Goldoxydul (Goldpurpur),  $\text{Sn Sn} + \text{Au Sn} + 4\text{H}$ , ist ein in Wasser unlösliches, dunkel purpurfarbenedes Pulver, das durch Salzsäure sich in Zinnsuperchlorid und Gold zersetzt, durch schwache Glühhitze Wasser verliert, sonst aber nicht verändert wird, in starker aber ein Gemenge von Zinnsäure und Gold giebt. Am reinsten erhält man es durch Einlegen von reinem Zinn in eine stark verdünnte Auflösung von neutralem Goldchlorid und Erwärmen mit etwas Kochsalz, wenn es sich von selbst aus dem Wasser nicht absetzt. Verschiedene Nüancen des Goldpurpurs erhält man durch andere Bereitungsweisen, die darauf hinauslaufen, dass man stark verdünnte Auflösungen von Zinnsuperchlorid mit mehr oder weniger Zinnchlorid und Goldchloridlösung versetzt, je nachdem man dunklere oder hellere Schattirungen haben will. Der Goldpurpur wird als Muffelfarbe in der Porzellan- und Glasmalerei angewendet.

Kieselsaures Goldoxydul existirt nur in kieselsauren Doppelsalzen und zwar denen des bleihaltigen Glases, die man gewinnt, wenn Glaseatz mit etwas Goldauflösung versetzt eingeschmolzen wird. Das verblasene Glas ist ganz farblos, wird aber durch gelindes Anwärmen schön rubinroth (Rubinglas). Durch sehr starke Hitze wird das goldhaltige Glas durch reducirtes Gold braun.

#### Verbindung des Goldes mit dem Schwefel

Das Schwefelgold,  $\text{Au}$ , ist ein schwarzes, durch Erhitzen leicht reducirbares Pulver, das sich in Schwefelalkalimetallen auflöst und selbst krystallisirbare Verbindungen damit giebt, und entweder durch Fällen von kalter Goldchloridlösung mit Schwefelwasserstoff, oder durch Zusammenschmelzen von Gold, Schwefel und Alkali, Ausziehen mit Wasser und Fällung durch eine Säure erhalten wird. Man benutzt es mit Terpentinöl zusammengerieben als Material zur Herstellung des sogenannten Goldlusters auf glairtem Steingut.

Verbindungen des Goldes mit andern Metallen. Das Gold lässt sich mit der Mehrzahl der voranstehenden Metalle legiren, mit Nickel, Kupfer und Silber giebt es geschmeidige und dehnbare Legirungen, Zinn aber und Zink nehmen ihm die Dehnbarkeit, und Blei und Wismuth machen es selbst schon bei  $\frac{1}{20}$  pct. dieser Metalle spröde. Die wichtigsten unter diesen Legirungen sind ihrer Anwendung wegen die mit Kupfer und mit Silber, die das Gemisch der Münzen und Goldwaaren ausmachen.

Zur Bestimmung des Goldwerthes der Legirungen des Goldes mit dem Kupfer und Silber theilt man die Mark oder das halbe Pfund in 24 Karat, den Karat in 12 Grän, die Mark also ebenso wie beim Silber in 288 Grän, und giebt die Anzahl Karate und Grän Gold an, die in der Mark der Legirung enthalten sind. Die Legirung des Goldes mit dem Kupfer nennt man die rothe, die mit dem Silber die weisse, und die mit Kupfer und Silber die gemischte Karatirung. Die zu den guten Goldwaaren verwendete Legirung ist gewöhnlich die 14karätige rothe, bisweilen auch die 14karätige weisse, jene hat eine rüthlichgelbe, diese eine blassegelbe Farbe; geringhaltigere rothe Karatirungen wie 8r oder 10r Gold werden häufig zu ordinären Bijouteriewaaren verarbeitet;

die aber vom Schwefelwasserstoff schon leicht gebräunt werden; weisse Karatirungen von geringem Gehalte pflegt man ihrer blassen Farbe wegen nicht zu benutzen. Hin und wieder findet die 18karätige weisse Legirung, welche eine grünliche Farbe hat, noch eine Anwendung. Soll das 14r rothe Gold fein erscheinen, so wird es gefärbt, d. h. nach dem Glühen zuerst in verdünnter Salpetersäure gebeizt, und dann eine Zeitlang an einem Golddrahte in ein geschmolzenes Gemenge von Salpeter, Kochsalz und Alann eingehangen, wodurch sich zuerst etwas Gold auflöst und dann auf der Legirung als feine Haut niederschlägt, worauf der gefärbte Gegenstand in kochendem und zuletzt in kaltem Wasser abgespült wird. Die Löthung von Goldwaaren wird mit Goldschlageloth bewirkt, das für feinere Artikel aus Feingold, Feinsilber und Kupfer, für geringere aus 14r Gold, Feinsilber und einer geringen Menge Zink besteht. — Goldproben werden oberflächlich auf dem Probirsteine durch den Strich gemacht, den man mit dem von 24 verschiedenen karatirten Probirnadeln vergleicht. Dann ätzt man aber auch die gemachten Striche mit Salpetersäure, um den Kupfergehalt aufzulösen und den Goldgehalt nach dem Zurückbleibenden zu beurtheilen. Die quantitative Probe geschieht auf der Kapelle, ähnlich wie die Silberprobe, durch Abtreiben mit Blei. Man findet auf diese Weise das Gewicht des Goldes und Silbers. Ist es nun aber ein silberhaltiges Gold und nicht ein goldisches Silber, dann setzt man zum zweiten Male das Korn mit der zwei- bis dreifachen Menge Feinsilber und mit Blei auf, und treibt noch einmal ab, hämmert und walzt das erhaltene Korn aus und kocht es in Salpetersäure, wodurch das Gold des silberhaltigen Goldes zusammenhängend, das aber des goldischen Silbers als Pulver gewonnen wird, das mit destillirtem Wasser abgewaschen und ausgeglüht unter starkem Schwinden ein gesintertes Klümpchen giebt, dessen Gewicht man bestimmt.

Gold amalgamirt sich sehr leicht mit dem Quecksilber, besonders wenn es dünn ausgeschlagen und stark erhitzt damit übergossen wird. Das weisse, überschüssiges Quecksilber enthaltende Amalgam wird zur Feuervergoldung benutzt.

#### Das Platin. *Platina*. Pt. 1232,08.

Vorkommen. Das Platin findet sich nur gediegen, aber fast nie rein, sondern gemengt mit Eisen, Kupfer, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium und Osmium, vorkommend mit Körnern von gediegenem Golde, Iridosmin, Chrom- und Titaneisenstein, Edelsteinen u. s. w. in Geröllmassen und im Flusssande.

Eigenschaften. Das Platin hat eine graulichweisse, zwischen der des Stahls und der des Silbers stehende Farbe, ist lebhaft glänzend, aber minder politurfähig als Silber, vom specifischen Gewichte 21,5 im geschmiedeten Zustande. Es ist härter als Kupfer, aber weicher als Eisen, zähe und geschmeidig, doch minder dehnbar als Gold und Silber. In Pulverform ist es in der Weissglühhitze schweisbar, schmilzt aber in keinem gewöhnlichen Gebläsefeuer, sondern nur in dem Sauerstoff- oder Knallgasgebläse. Ganz reines Platin hat die Eigenschaft, durch Berührung mit mancherlei Körpern bei einer gewissen Temperatur die Verbindung derselben zu vermitteln (katalytisch zu wirken), eine Eigenschaft, die durch feine Zertheilung desselben wesentlich erhöht wird. Bei keinem Wärmegrade ist es durch die Luft oxydirbar, weshalb es auch

nicht anläuft. Es löst sich, wie das Gold, nur in Königswasser als Chlorid auf.

Das rohe Platin enthält nur 74 bis 86 pct. Platin, 2 bis 7 pct. Iridium, Rhodium, Palladium, Osmium und Ruthenium, den Rest machen Eisen und Kupfer aus. Da es von Königswasser nur schwierig angegriffen wird, so ist es zweckmässig, es mit der doppelten Menge Zink zusammenzuschmelzen, die spröde Masse zu pulvern, das Zink und den grössten Theil des Eisens mit verdünnter Schwefelsäure auszuziehen, und erst den feinertheilten Rückstand mit Königswasser in der Wärme zu behandeln. Ist kein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure angewendet worden, so bleibt alles Iridosmin im Rückstande, während die übrigen Metalle in die Auflösung gehen. Man neutralisirt die letztere mit kohlen-saurem Natron, fällt mit Quecksilbercyanid kupferhaltiges Palladiumcyanür, durch Chlorkalium ein Gemenge von Kaliumplatinchlorid und Kaliumiridiumchlorid, und durch Zink alle noch übrigen aufgelösten Metalle. Den Niederschlag der beiden Chlorkaliumdoppelsalze wäscht man mit Chlorkaliumlösung aus, trocknet ihn und schmilzt ihn mit einem Ueberschusse von kohlen-saurem Kali, wodurch Chlorkalium, Platin und Iridiumsquoxydul entstehen. Nach dem Ausziehen mit Wasser löst man das Platin in Königswasser auf, worin das Iridiumsquoxydul unlöslich ist, fällt es durch Salmiak, glüht das Ammoniumplatinchlorid gelinde, zerreibt das erhaltene schwammige Platin und trennt die gröbern Theile davon durch Abschlämmen, presst das feinste Pulver unter einer starken Presse in einer eisernen Form, bringt das nur locker verbundene Platin vor Asche geschützt zur heftigsten Weissgluth und schweisst es dann durch vorsichtiges Hämmern zusammen. — Wenn es auf eine vollständige Entfernung des Iridiums nicht ankommt, so macht man nach dem Ausfällen des Palladiums die Flüssigkeit mit Salpetersäure sauer (wodurch die grösste Menge des Iridiums am Niederschlagen gehindert wird), und fällt sodann gleich mit Salmiak. Das aus diesen Niederschlägen dargestellte iridiumhaltige Platin ist härter als das reine, zu Platingeräthen aber noch brauchbarer.

Man verarbeitet das geschmiedete Platin zu Gefässen für den chemischen Gebrauch, wie Tiegel, Schalen, Retorten und dergl., walzt es zu Blech und zieht es zu Draht, stellt auch durch Aushämmern eine sehr dünne Platinfolie daraus dar. Zu chemischem Behufe dienende Geräthe löthet man mit Dukaten-gold (Feingold). Die bei der Verarbeitung sich sammelnden Abfälle werden in ähnlicher Weise wie das rohe Platin zu Gute gemacht.

Fein zertheiltes Platin von grauer Farbe und lockerem feuerschwamm-artigem Zusammenhange oder sogenannten Platinschwamm erhält man durch zuerst gelindes und dann starkes Ausglühen des Ammoniumplatinchlorids. Er wird wegen seiner katalytischen Wirkungen hauptsächlich zur Entzündung des Wasserstoffs in den Wasserstofffeuerzeugen gebraucht. Von der höchsten katalytischen Wirkung ist aber der Platinmohr, ein sammetschwarzes loses Pulver, das beim Reiben Metallglanz und Platinfarbe annimmt und dadurch gewonnen wird, dass man Platinchlorür in warmer starker Kalilösung auflöst, der schwarzen Flüssigkeit nach und nach Alkohol zufügt, wodurch sich unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure das schwarze Pulver niederschlägt, das man hinter einander mit Weingeist, Salzsäure, Kali und wiederholt mit Wasser auskocht und dann bei gelinder Wärme trocknet.

Kupfer plattirt man in derselben Weise mit Platin, wie mit Silber. Zum festern Anhaften ist es aber nöthig, das Kupfer vorher zu versilbern.

Verplatinirung (Platinluster) auf der bleihaltigen Glasur des Steinguts stellt man durch Ueberstreichen mit einer Emulsion aus Platinchloridlösung und Leinöl und Einbrennen in der Muffel her. Auch kann man dazu eine Lösung von trockenem Platinchlorid in starkem Alkohol, die langsam in Lavendelöl gegossen wird und die durch Essig- und Salzsäure gelöstes Platinchlorür enthält, verwenden, und dieselbe bei dunkler Rothgluth einbrennen. Auf Porzellan und bleifreiem Glase ist letztere, bei lichter Rothgluth eingebrannt, allein anwendbar.

Verbindungen des Platins mit dem Sauerstoffe. Man kennt deren zwei, ein Oxydul und ein Oxyd.

1. Das Platinoxydul, Pt, ist als Hydrat schwarz, verliert durch Erhitzen Wasser und Sauerstoff, löst sich in Säuren und Alkalien mit tiefbrauner Farbe, setzt sich aber beim Erwärmen dieser Auflösungen leicht in Oxyd und Metall um und entsteht beim Behandeln von Platinchlorür mit Kalilauge und Fällung des gelösten Oxyduls durch verdünnte Schwefelsäure.

2. Das Platinoxyd, Pt, ist schwarz, als Hydrat rostfarbig, nur im letztern Zustande in Säuren und Alkalien zu gelben oder braunen Verbindungen löslich, durch Erhitzung reducirbar; aus seinen Auflösungen in Sauerstoffsäuren fällt überschüssiges Ammoniak braunes, durch Erhitzung, nicht aber durch Reibung oder Stoss, heftig explodirendes Knallplatin. Das Oxydhydrat erhält man durch Kochen von Platinchlorid mit überschüssiger Natronlauge und Fällen mit Essigsäure; das Oxyd durch gelindes Erhitzen des Hydrats.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Platins reduciren sich durch Glühen leicht zu Metall, das in Königswasser gelöst und mit Ammoniak versetzt den charakteristischen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid giebt.

Platinchlorid, Pt Cl<sub>2</sub>, ist eine dunkelrothe, in Wasser und Alkohol mit rothgelber Farbe auflöseliche Salzmasse, die durch Erhitzen zuerst Chlorür und dann Metall hinterlässt. Es giebt mit Chlorkalium und Chlorammonium gelbe krystallinische Doppelsalze, die in Wasser mit gelber Farbe sehr schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich sind. Ersteres hinterlässt beim Glühen das Platin mit Chlorkalium gemengt in feinertheiltem Zustande, der nach dem Ausziehen des Chlorkaliums durch Wasser zum Schmelzen geeigneter ist, als der schwammartige, in dem das Platin beim Glühen des Ammoniumdoppelsalzes zurückbleibt. Das Platinchlorid wird als Reagens auf Kali, auch in der quantitativen Analyse, und zur Darstellung fast aller Platinpräparate gebraucht und durch Auflösen des Platins in Königswasser und Abrauchen bis zur Trockne bereitet.

Platinchlorür, Pt Cl, ist ein grünlichgraues, in Wasser unauflöseliches, nicht einmal dadurch zu benetzendes Pulver, das sich in heisser Salzsäure mit dunkelrother Farbe löst und durch Glühen in Platin und Chlor zerfällt. Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Platinchlorür entsteht eine grosse Anzahl verschiedenartiger Producte von zum Theil sehr complicirter Zusammensetzung, die dadurch besonders merkwürdig sind, weil darunter starke Basen auftreten, in denen Platin, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthalten sind, die also zur Annahme sehr zusammengesetzter, den organischen

Ähnlicher Radicale nöthigen, und noch überdies das Auffallende darbieten, dass darunter eine grosse Zahl sehr verschiedenartiger, aber doch isomerischer oder polymerischer, vielleicht auch metamerischer Körper vorkommt. Den Ausgangspunkt dieser merkwürdigen Verbindungen bildet das grüne MAGNUS'sche Salz,  $Pt^2 H^6 N^2 Cl^2$ , das man als krystallinischen Niederschlag erhält, wenn man die siedende Auflösung des Platinchlorürs in Salzsäure mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Es ist in Wasser unlöslich und giebt weder an kochende Salzsäure Ammoniak ab, noch entwickelt es dasselbe beim Kochen mit Kalilauge. Wird es aber mit Ammoniak lange gekocht, so löst es sich endlich ganz auf und giebt dann beim Abdampfen ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Salz  $Pt H^6 N^2 Cl$  (Chlordiplatosammon), das rein salzig schmeckt, sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löst und in seiner wässerigen Auflösung auf Platinchlorür gegossen letzteres sogleich in das MAGNUS'sche Salz verwandelt. Durch Vermischen der wässerigen Auflösung jenes Salzes mit löslichen Silberoxydsalzen wird Chlorsilber gefällt und es entstehen krystallisirbare Sauerstoffsalze, in denen die Säure des Silbersalzes mit der Basis  $Pt H^6 N^2 O$  (Diplatosammin) verbunden ist. Die Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser liefert beim Abdampfen unter der Luftpumpe das Hydrat der ersten REISSER'schen Platinbasis  $Pt H^6 N^2 O + H$ , die eine aus Krystallnadeln bestehende weisse Masse darstellt, an der Luft zerfliesst, hinsichtlich ihrer basischen Eigenschaften mit den stärksten Basen wetteifert, nämlich stark alkalisch schmeckt und reagirt, ätzend wirkt, begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, schwächere Basen aus ihren Salzen verdrängt und mit Sauerstoffsäuren neutrale Sauerstoffsalze, mit Wasserstoffsäuren Haloidsalze giebt. Beim Erwärmen schmilzt sie, entwickelt unter Aufblähen Ammoniak und Wasser und hinterlässt eine grauliche indifferentere, in Wasser unlösliche Masse  $Pt H^3 N O$  (Platosammin), die REISSER'sche zweite Platinbasis, deren Salze durch Erhitzung einiger Salze der ersten Basis unter Ammoniakentwicklung, oder aus diesen durch doppelte Wahlverwandtschaft entstehen und durch Auflösung in Ammoniak wieder in die Salze der ersten Basis zurückgeführt werden können. Ein in Wasser lösliches Salz der zweiten REISSER'schen Basis giebt mit Salzsäure einen gelben krystallinischen Niederschlag von  $Pt H^3 N Cl$  (Chlorplatosammon), das mit dem grünen MAGNUS'schen Salze polymerisch ist, und durch Behandlung mit Ammoniak leicht in das farblose, krystallisirbare  $Pt H^6 N^2 Cl$  übergeht. Durch Einwirkung von Chlorgas auf Chlorplatosammon und Chlordiplatosammon entstehen Körper, welche noch andere platinhaltige Radicale enthalten.

Kaliumplatincyanür,  $K Cy + Pt Cy + 3H$ , bildet nadelförmige zweigliedrige Krystalle, die in einer Richtung blassgelb, in einer andern lebhaft blau gefärbt erscheinen, an der Luft schnell verwittern und dadurch undurchsichtig und blass rosenroth werden, in concentrirter Schwefelsäure ohne Entwicklung von Cyanwasserstoff sich auflösen, beim Erhitzen dieser Auflösung aber unter Entbindung von Kohlenoxydgas gelbes Platincyanür abscheiden. Man bereitet es durch Auflösen von Platinchlorür in Cyankaliumlösung und Abdampfen.

Kaliumplatincyanid,  $K Cy + Pt Cy^2 + 3H$ , krystallisirt in kupferrothen, metallglänzenden Nadeln, die blassgrün durchscheinend sind und sich ohne Farbe in Wasser auflösen, aus dem sie beim Abdampfen wieder mit

derselben Färbung anschliessen. Es entsteht durch Einleiten von Chlorgas in die Lösung des Kaliumplatineyanürs.

Verbindungen des Platins mit dem Schwefel. Es giebt deren zwei.

1. Das Einfach-Schwefelplatin, Pt, ist ein schwarzes Pulver, das sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, in der Glühhitze aber schwefelige Säure entwickelt und Platin hinterlässt, durch Wasserstoffgas schon in sehr gelinder Wärme und unter Erglühen reducirt, von kochendem Königswasser aber nicht angegriffen wird. Es entsteht durch Glühen von Platinschwamm mit gleichviel Schwefel unter Luftabschluss, oder durch Zersetzung von Platinchlorür mit einem Schwefelalkalimetall.

2. Das Zweifach-Schwefelplatin, Pt, ist ebenfalls ein schwarzes Pulver, in welchem im feuchten Zustande an der Luft sich Schwefelsäure erzeugt, das durch kochendes Königswasser und Lösungen von Schwefelalkalimetallen aufgelöst wird, bei Erhitzen unter Luftabschluss sich in Einfach-Schwefelplatin und Schwefel zersetzt, beim Glühen an der Luft aber und Erwärmen in Wasserstoffgas sich dem vorigen ähnlich verhält. Es bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Natriumplatinchlorid (Platinchlorid allein giebt chlorhaltiges Schwefelmetall) oder beim Vermischen einer Auflösung von Platinchlorid mit einer solchen eines alkalischen Schwefelmetalls.

Verbindung des Platins mit andern Metallen. Das Platin legirt sich leicht beim Zusammenschmelzen mit andern, zumal den leichtflüssigen Metallen, wesshalb man auch Platintiegel beim Glühen vor der Berührung mit Blei, Wismuth und dergl. zu hüten hat. Die Legirung desselben mit Silber kann wohl durch Schwefelsäure mit Hinterlassung alles Platins geschieden werden, nicht aber durch Salpetersäure, welche neben dem Silber auch zugleich Platin mit braungelber Farbe löst. Quecksilber amalgamirt geschmiedetes Platin nicht; mit erwärmtem Platinschwamm zusammengerieben liefert es aber ein Platinamalgam.

### Das Palladium. *Palladium*. Pd. 665,48.

Vorkommen. Das Palladium findet sich selten gediegen, am gewöhnlichsten dem gediegenen Platin oder gediegenen Golde (ouro poudre in Südamerika) eingemengt.

Eigenschaften. Das Palladium ist dimorph, nämlich die im brasilianischen Platinsande vorkommenden Körner haben Würfelform, das mit Selenmetallen und gediegenem Gold zu Tilkerode auf dem Harz gefundene Palladium die Form von sechsgliedrigen, parallel der Endfläche spaltbaren Tafeln. Seine Farbe und Geschmeidigkeit ist der des Platins ähnlich, in seiner Strengflüssigkeit steht es ihm nahe, lässt sich aber leichter schweissen. Sein spezifisches Gewicht im geschmiedeten Zustande ist 11,8. An der Luft läuft das Palladium nicht an, wesshalb es bisweilen zu Theilungen an Instrumenten anstatt des Silbers benutzt wird; beim Erhitzen wird es durch einen Ueberzug von Suboxyd blan, bei starkem Glühen aber durch Reduction wieder blank. In einer Spiritusflamme berusst es, indem Kohlenstoffpalladium entsteht, das beim Verbrennen der Kohle feinzzertheiltes Palladium hinterlässt. Es löst sich in

kalter Salpetersäure ohne Gasentwicklung als Oxydsalz mit braunrother Farbe, im fein zertheilten Zustande auch in siedender Salz- und Schwefelsäure; in Königswasser ist es als Chlorür oder Chlorid mit gelbbrauner oder dunkelbrauner Farbe löslich. Jodinctur giebt beim Verdampfen auf Palladium einen schwarzen Fleck von Palladiumjodür, was bei Platin nicht geschieht.

Zur Darstellung des Palladiums benutzt man entweder das rohe Platin oder palladiumhaltiges Gold. In jenem Falle gewinnt man, wie schon S. 299 angegeben, nach dem Auflösen des Platinsandes in Königswasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Fällen mit Quecksilbercyanid kupferhaltiges Palladiumcyanür, das an der Luft ausgeglüht kupferhaltiges Palladium hinterlässt. In Königswasser aufgelöst und mit einem Ueberschusse von Chlorkalium zur Trockne verdampft, hinterbleibt ein Gemenge von Kaliumpalladiumchlorid mit Kaliumkupferchlorid, welches letztere durch Weingeist sich ausziehen lässt. Das dunkelrothe Kaliumpalladiumchlorid hinterlässt nach dem Glühen Palladiumschwamm, der durch heftiges Glühen und Hämmern zusammengeschweisst wird. — Das palladiumhaltige Gold schmilzt man etwa mit 3mal soviel Silber zusammen, granulirt die Legirung und behandelt sie mit Salpetersäure, wodurch Silber, Palladium, Platin und andere Metalle ausgezogen werden; aus der Lösung fällt man zuerst das Silber durch Kochsalz, versetzt dann mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Platin als Ammoniumplatinchlorid gefällt wird, und übersättigt die ammoniakalische Lösung schwach mit Salzsäure, wodurch sich gelbes Chlorpalladammon niederschlägt, das beim Glühen Palladium hinterlässt.

Verbindungen des Palladiums mit dem Sauerstoffe. Man kennt deren drei, die sämmtlich schwarze Pulver sind und von denen das Suboxyd, Pd, sich auch beim Erhitzen des Metalls an der Luft erzeugt; das Oxydul, Pd, entsteht, wenn Palladium in Salpetersäure gelöst und bis zur gänzlichen Austreibung der Salpetersäure erhitzt wird; das Oxyd, Pd, aber, das noch nicht einmal im reinen Zustande bekannt ist, gebildet wird, wenn man Kaliumpalladiumchlorid durch Kali zersetzt. Das Oxydul ist die Basis der Palladiumsalze, vom Oxyde kennt man, ausser dem Chlorid und den Doppelsalzen desselben, keine Salze. Durch Glühen werden alle drei Oxyde des Palladiums reducirt.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Palladiums sind meist braun oder roth und werden durch Glühen, durch Zink, Eisen oder Kupfer, durch Kochen mit Alkohol oder ameisensaurem Alkali zu Metall reducirt.

Salpetersaures Palladiumoxydul, Pd $\ddot{N}$ , bildet braungelbe, wasserhaltige, sehr zerfliessliche Krystalle, die in der Wärme leicht Säure verlieren und zuerst unlösliches basisches Salz, dann Oxydul und zuletzt Metall werden. Es entsteht durch Auflösen von Palladium in Salpetersäure, wobei sich in der Kälte salpetrige Säure erzeugt, in der Wärme Stickstoffoxydgas entwickelt.

Palladiumchlorür, PdCl, ist eine schwarzbraune Masse, die sich mit gelbbrauner Farbe in Wasser löst, beim Erhitzen aber in Palladium und Chlorgas zerfällt. Man erhält es durch Auflösen des fein zertheilten Palladiums in warmer Salzsäure oder besser in Königswasser und behutsames Abdampfen. Durch Versetzen einer Auflösung von Palladiumchlorür mit wenig überschüss-



eigen Ammoniak erhält man einen rothen Niederschlag von Palladiumchlorür-Ammoniak,  $\text{Pd Cl} + \text{NH}_3$ , der sich in überschüssigem Ammoniak in der Wärme zu einer anfänglich gelben, dann farblosen Flüssigkeit auflöst, aus der Salzsäure das metamerische, gelbe, krystallinische Chlorpalladammon,  $\text{Pd H}^3 \text{N Cl}$ , fällt. Letzteres löst sich in kaustischer Kalilauge mit gelber Farbe auf, entwickelt aber selbst beim Erhitzen kein Ammoniak; das rothe Palladiumchlorür-Ammoniak verhält sich ebenso, indem es beim Auflösen in Chlorpalladammon verwandelt wird. Durch Digestion von Chlorpalladammon mit Wasser und Silberoxyd erzeugt sich Chlorsilber und eine schwach gelbliche Auflösung von Palladammin,  $\text{Pd H}^3 \text{N O}$ , die stark alkaliisch schmeckt und reagirt, aus Kupfer- und Silbersalzen Oxyde fällt, beim Kochen mit Salmiaklösung Ammoniak entwickelt und Chlorpalladammon giebt, aus der Luft Kohlensäure saezieht und mit Sauerstoffsauren Palladammin-, mit Wasserstoffsauren Palladammonsalze liefert. Sie ist der zweiten REISER'schen Platinbasis oder dem Platossamin analog gemischt. Durch Auflösen von Palladiumchlorür-Ammoniak oder Chlorpalladammon in überschüssigem Ammoniak erhält man beim Abdampfen unter Ammoniakzusatz weisse Krystalle von Chlordipalladammon,  $\text{Pt H}^6 \text{N}^2 \text{Cl}$ , welche auf die eben angegebene Weise zersetzt Dipalladammin,  $\text{Pd H}^6 \text{N}^2 \text{O}$ , geben, das ebenfalls die Eigenschaften einer starken Basis besitzt, mit Säure neutralisirt Salze derselben liefert, durch einen Säurenüberschuss aber leicht in Palladammin verwandelt wird. Es ist der ersten REISER'schen Platinbasis oder dem Diplatosamin analog gemischt.

Palladiumchlorid,  $\text{Pd Cl}^2$ , entsteht als schwarzbraune Auflösung beim Behandeln von Palladiumchlorür mit starkem Königswasser; durch Abdampfen oder Verdünnen entwickelt sich Chlor und bildet sich Palladiumchlorür. Durch Chlorkalium wird zinnberrothes, krystallinisches Kaliumpalladiumchlorid niedergeschlagen, das durch Kochen mit Wasser unter Chlorentwicklung braunes Kaliumpalladiumchlorür wird.

Palladiumjodür,  $\text{Pd J}$ , ist ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Vermischung eines Jodmetalls mit einem löslichen Palladiumoxydsalz entsteht und zur quantitativen Bestimmung des Jods dienen kann.

Palladiumcyanür,  $\text{Pd Cy}$ , ist ein gelblichweisses Pulver, das in Wasser unlöslich, in Ammoniak, Cyankalium und Säuren aber löslich ist. Es entsteht beim Vermischen einer neutralen Palladiumlösung mit Cyanquecksilber, weshalb letzteres auch zur Fällung des Palladiums benutzt wird.

#### Verbindung des Palladiums mit dem Schwefel.

Das Einfach-Schwefelpalladium,  $\text{Pd}$ , entsteht als bläulichweisse, krystallinische, sehr harte Masse unter Erglühen, wenn Schwefel mit Palladium zusammengeschmolzen wird, oder als schwarzbrauner Niederschlag, wenn man ein Palladiumoxydsalz durch Schwefelwasserstoff fällt. Bei heftigem Glühen bleibt Metall zurück.

#### Das Iridium. *Iridium*. Ir. 1252,08.

Vorkommen. Das Iridium findet sich sehr selten gediegen in Körnern des Platinsandes, aber stets platinhaltig, dann mit Osmium gemischt in den Körnern des Iridosmins, die ebenfalls im Platinsande, oft in den Körnern des

gediegenen Platins eingewachsen vorkommen; am häufigsten dem rohen Platin in geringer Menge beigemischt.

**Eigenschaften.** Das platinhaltige gediegene Iridium ist silberweiss, im Würfel und Achtfächner krystallisirt, härter als Stahl und vom specifischen Gewichte 22,8. Künstlich dargestellt ist das Iridium entweder ein feines schwarzes Pulver (Iridiummohr), oder eine graue, lockere, dem Platinschwamm ähnliche Masse, oder graulichweiss und so stark gesintert, dass es beim Poliren Metallglanz und weisse Farbe annimmt. Im reinen Zustande ist es noch strengflüssiger als Platin und selbst unter den Umständen nicht zu schmelzen, unter denen letzteres schmilzt. Es ist spröde und kann gepulvert werden. Bei gewöhnlicher Luftwärme verändert es sich nicht, oxydirt sich aber bei gelindem Glühen zu schwarzem Sesquioxydul, das in grösserer Hitze wieder reducirt wird. Es ist in allen Säuren mit Einschluss des Königswassers unauflöslich; nur sehr fein zertheiltes Iridium, oder mit vielem Platin legirtes löst sich in letzterem. In der Flamme einer Spirituslampe verhält sich das Iridium dem Palladium ähnlich.

Zur Darstellung des Iridiums wendet man den Rückstand von Iridosmin an, welcher beim Auflösen des rohen Platins in Königswasser übrig bleibt (s. S. 299). Man trägt ihn in ein schmelzendes Gemenge von Kalihydrat und chlorsaurem Kali ein, verstärkt die Hitze bis zum Festwerden der Masse, pulvert diese nach dem Erkalten, behandelt sie mit warmem Wasser und lässt sie unter Luftabschluss sich klären. Die pomeranzengelbe Lösung enthält ruthenium- und osmiumsaures Kali, während unaufgeschlossenes Iridosmin, das auf dieselbe Weise immer wieder so behandelt wird, gemengt mit Iridiumsesquioxydul am Boden liegen. Durch Abgiessen und Auswaschen beseitigt man die gelbe Lösung, durch Schlämmen trennt man das noch nicht völlig reine Iridiumsesquioxydul vom schwereren und gröberen Iridosmin. Das Sesquioxydul wird durch Wasserstoffgas (schon bei der Luftwärme unter Erglühen) reducirt und mit Chlorkalium gemengt in einem Strome von Chlorgas geglüht, das unreine Kaliumiridiumchlorid mit wenigem Wasser übergossen und so lange schweflige Säure eingeleitet, bis sich fast alles mit olivengrüner Farbe als Kaliumiridiumsesquichlorür gelöst hat, wodurch die analogen Chloride der übrigen etwa beigemengten Platinmetalle, die einmal durch schweflige Säure nicht reducirt werden, dann aber auch in Salzlösungen wenig löslich sind, zurückbleiben. Eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali schlägt aus der olivengrünen Lösung das Kaliumiridiumsesquioxydul als glänzendes, hell olivengrünes Pulver nieder. Durch Erhitzen im Wasserstoffgase oder Glühen mit Soda erhält man daraus nach dem Auswaschen reines Iridium. Den Iridiummohr gewinnt man durch Behandlung des Sesquioxyduls mit Ameisensäure; er besitzt katalytische Eigenschaften, die denen des Platinmohrs ähnlich sind.

**Verbindungen des Iridiums mit dem Sauerstoffe.** Es sind deren 4 bekannt, von denen das Iridiumoxydul, I, bis jetzt aus einigen Doppelsalzen, in denen es vorkommt, noch nicht abgeschieden worden, das Sesquioxydul, II, ein feines schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver ist, das man durch Erhitzen des Kaliumiridiumsesquichlorürs oder -Chlorids mit kohlen-saurem Natron und Ausziehen mit Wasser erhält, und das man als schwarze Schmelzfarbe auf Porzellan benutzt, indem es erst über der Schmelzhitze des

Silbers reducirt wird. Das Iridiumoxyd,  $\ddot{I}$ , ist schwarz und entsteht durch Erhitzen des blauen Oxydhydrats, das durch Fällen einer Auflösung von Kaliumiridiumchlorid mit Kali und Verdünnen mit Wasser erhalten wird. Das Iridiumssequioxyd,  $\ddot{I}$ , entsteht beim Glühen von Iridiumpulver mit Salpeter als schwarzes unlösliches, kalihaltiges Pulver, das sich unter Chlorentwickelung mit blauer Farbe in Salzsäure als Kaliumiridiumchlorid löst.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Iridiums werden durch Glühen oder Wasserstoffgas leicht reducirt, das zurückbleibende Metall zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit in Säuren sowohl, als in schmelzendem, zweifach-schwefelsaurem Kali vor den ähnlichen, damit vorkommenden Metallen aus.

Kaliumiridiumssequichlorür,  $3KCl + ICl^3 + 6H$ , bildet hell-olivengrüne, diamantglänzende Krystalle, die leicht verwittern, sich in Wasser leicht lösen, durch Alkalien nicht zersetzt und durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kaliumiridiumchlorid neben Schwefel- und Salzsäure in der Auflösung erhalten werden, aus der man sie durch Neutralisation mit einer möglichst concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali niederschlagen kann.

Silberiridiumssequichlorür,  $3AgCl + ICl^3$ , ist eine weisse, in Wasser und Säuren unlösliche Masse, die entsteht, wenn voriges Salz oder Kaliumiridiumchlorid mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Es wird dadurch alles Iridium vollständig gefällt. Mit Ammoniak übergossen und einige Tage stehen gelassen, löst sich ein Theil davon auf, das Zurückbleibende verwandelt sich in ein diamantglänzendes krystallinisches Pulver.

Kaliumiridiumchlorid,  $KCl + ICl^2$ , krystallisirt in kleinen schwarzen Achtfächern, welche ein rothes Pulver geben, von kaltem Wasser wenig, von Salzlösungen noch weniger, aber reichlicher von kochendem Wasser mit rothbrauner Farbe gelöst werden. Durch Alkalien wird es unter Bildung von Chlorkalium und unterchlorigsaurem Kali zu Kaliumiridiumssequichlorür reducirt, ebenso durch schweflige Säure unter Erzeugung von Schwefel und Salzsäure. Es entsteht durch Glühen eines Gemenges von Iridiumpulver mit Chlorkalium in einem Strome trocknen Chlorgases, Ausziehen des überschüssigen Chlorkaliums mit wenig kaltem Wasser, Behandeln des Rückstandes mit kochendem, mit Königswasser versetztem Wasser, Abdampfen und Krystallisiren.

Ammoniumiridiumchlorid,  $NH^4Cl + ICl^2$ , gleicht dem vorigen völlig, wird aus einer Auflösung von Iridiumchlorid durch Salmiak niedergeschlagen und ist Ursache der mennigrothen Farbe des iridiumhaltigen Platinsalmiaks, mit welchem letzteren es isomorph ist.

Verbindungen des Iridiums mit dem Schwefel. Das Einfach-Schwefeliridium,  $\dot{I}$ , entsteht als bleigraue Masse durch Glühen der höheren Schwefelungsstufen unter Luftabschluss; letztere, sowohl  $\ddot{I}$ , als  $\ddot{I}$ , bilden sich als braunschwarze Niederschläge, wenn man Schwefelwasserstoffgas in Auflösungen von Kaliumiridiumssequichlorür oder -Chlorid leitet; beide sind in alkalischen Schwefelmetallen mit dunkelbrauner Farbe löslich.

Verbindungen des Iridiums mit dem Platin. Legirungen von Platin mit wenig Iridium sind schweisssbar, geschmeidig, aber viel härter als reines Platin und widerstehen besser als dieses der Wirkung der Reagenzien und des Feuers.

Das Ruthenium. *Ruthenium*. Ru. 651,00.

Vorkommen. Das Ruthenium findet sich in sehr geringer Menge dem gediegenen Platin eingemengt, in grösserer dem Iridosmin.

Eigenschaften. Das Ruthenium ist graulichweiss, metallglänzend, sehr strengflüssig, so dass es selbst im Knallgasgebläse nur schwach zusammensintert, löst sich in allen Säuren nur sehr wenig, oxydirt sich aber leicht beim Glühen an der Luft zu blauschwarzem Sesquioxydul und beim Glühen mit Salpeter zu rutheniumsaurer Kali.

Das Ruthenium stellt man aus der beim Iridium (S. 305) erwähnten pommeranzengelben Lösung, welche ruthenium- und osmiumsaurer Kali enthält, dar. Man neutralisirt die Lösung mit Salpetersäure, wodurch sich schwarzes osmiumhaltiges Rutheniums Sesquioxydul niederschlägt, das man zuerst zur Befreiung von Osmium mit Salpetersäure in einer Retorte zur Trockne destillirt (wobei Osmiumsäure übergeht), dann mit Salpeter und Kalihydrat im Silbertiegel schmilzt, mit Wasser auszieht, abermals mit Salpetersäure neutralisirt und das gefällte Sesquioxydul durch Glühen in Wasserstoffgas reducirt.

Verbindungen des Rutheniums mit dem Sauerstoffe. Es giebt 4 Oxyde des Rutheniums, welche sämmtlich nicht durch Glühen für sich, wohl aber mit Wasserstoff reducirt werden können; das Oxydul,  $\text{Ru}$ , ist schwarzgrau, in Säuren unlöslich und entsteht, wenn das Chlorür mit kohlen-saurem Natron unter Luftabschluss geglüht und dann mit Wasser ausgezogen wird; das Sesquioxydul,  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ , ist schwarz, frisch gefällt in Säuren löslich, nach dem Glühen unlöslich, entsteht durch Glühen des Metalls an der Luft oder des schwarzbraunen, in Säuren löslichen Hydrats, das man durch Fällung des Sesquichlorürs durch Alkali gewinnt. Das Oxyd,  $\text{RuO}_2$ , ist schwarzgrau, in Säuren unlöslich und entsteht durch Glühen des Zweifach-Schwefelrutheniums an der Luft; die Rutheniumsäure,  $\text{RuO}_4$ , welche man noch nicht für sich kennt, entsteht beim Glühen des Rutheniums mit Salpeter als rutheniumsaurer Kali, das mit pommeranzengelber Farbe in Wasser löslich ist, aber beim Abdampfen oder Versetzen mit einer Säure unter Sauerstoffentwicklung sich zersetzt und schwarzes in Säuren lösliches Sesquioxydul fallen lässt.

Die Sauerstoff- und Haloïdsalze des Rutheniums werden an dem Verhalten des Glührückstandes mit Salpeter gegen Wasser (pommeranzengelb löslich) und gegen Säuren (schwarz fällbar) erkannt.

Rutheniumchlorür,  $\text{RuCl}_2$ , existirt in zwei allotropischen Zuständen, einmal als schwarzes, krystallinisches, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver, das man durch anhaltendes und wiederholtes Glühen von pulverförmigem Ruthenium in Chlorgas erhält; dann als blaue Auflösung, die beim Abdampfen sich zersetzt und dadurch erhalten wird, dass man eine Lösung des Sesquichlorürs mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei zugleich braunes Schwefelruthenium niederfällt.

Rutheniums Sesquichlorür,  $\text{RuCl}_3$ , ist krystallinisch, braungelb, zerfliesslich, mit pommeranzengelber Farbe in Wasser und Weingeist löslich; Chlorkalium und Chlorammonium fallen aus der concentrirten Lösung krystallinisches, violettbraunes Kalium- oder Ammoniumrutheniums Sesquichlorür,  $2\text{KCl} + \text{RuCl}_3$  oder  $2\text{N H}_4\text{Cl} + \text{RuCl}_3$ , die in Wasser schwer, in Salmiaklösung

und Weingeist unlöslich sind. Es entsteht durch Auflösen des schwarzen löslichen Rutheniums sesquioxids in Salzsäure und Abdampfen.

Kaliumrutheniumchlorid,  $KCl + RuCl_2$ , ist ein bräunlichrothes krystallinisches, in Wasser sehr leicht, in Salmiaklösung schwer und in Weingeist unlösliches Pulver, dessen Auflösung rosenroth gefärbt ist, von Schwefelwasserstoff aber nicht blau wird. Man erhält es durch Erwärmen des Sesquichlorürs mit chloresurem Kali und Salzsäure, Abdampfen, Auswaschen des Chlorkaliums zuerst mit Salmiaklösung, dann mit Weingeist.

Verbindungen des Rutheniums mit dem Schwefel erhält man als gelb- oder schwarzbraune Niederschläge beim Fällen von Rutheniumsalzen mit Schwefelwasserstoffgas. Sie oxydiren sich leicht an der Luft oder durch Salpetersäure zu braunem, in Wasser löslichem schwefelsaurem Rutheniumoxyd.

### Das Rhodium. *Rhodium*. R. 651,96.

Vorkommen. Das Rhodium kommt nicht in selbstständigen Verbindungen, sondern nur in sehr untergeordneter Menge im gediegenen Platin vor.

Eigenschaften. Das Rhodium ist fast silberweiss, hart und spröde, sehr strengflüssig, so dass man es nur als gesinterte Masse erhält, für sich in allen Säuren unlöslich, aber löslich in Königswasser, wenn es mit Platin, Kupfer und einigen andern Metallen legirt war. Durch Schmelzen mit zweifachschwefelsaurem Kali entsteht gelbes, in Wasser lösliches schwefelsaures Kalirhodiumoxyd.

Das Rhodium gewinnt man aus der bei der Bearbeitung der Platinrückstände sich ergebenden unreinen Auflösung des Kalium- oder Natriumiridiumchlorids (s. S. 305) durch Fällung mit Borax, wodurch sich ein Gemenge von Rhodiumoxydhydrat und borsaurem Eisenoxyd niederschlägt, Auflösen des gelben Niederschlags in Salzsäure und Hineinlegen von reinem Zink, durch welches das Rhodium gefällt wird.

#### Verbindungen des Rhodiums mit dem Sauerstoffe.

Von den beiden Oxyden des Rhodiums ist das Oxydul,  $R$ , ein schwarzes Pulver, das durch Glühen des pulverförmigen Metalls an der Luft entsteht, bei länger fortgesetztem Erhitzen aber immer mehr Oxyd enthält. Das Oxyd,  $R_2$ , ist ebenfalls schwarz, sein Hydrat, aus dem es nur durch längeres Glühen entsteht, grüngrau, beide in Säuren unlöslich, aber löslich in schmelzenden zweifachschwefelsaurem Kali. Das Hydrat erhält man durch Glühen des Metalls mit Kalihydrat und Salpeter im Silbertiegel, Auswaschen und Digestion mit Säure. Beide Oxyde werden nicht durch Glühen, wohl aber durch Wasserstoff reducirt.

Die Sauerstoff- und Haloïdsalze des Rhodiums besitzen in der Auflösung rosenrothe oder gelbe Farbe und werden durch Zink metallisch gefällt, worauf man an dem Rhodium die Eigenschaften des letztern untersuchen kann.

Schwefelsaures Kalirhodiumoxyd ist eine gelbe Salzmasse, die sich leicht in kochendem Wasser mit gelber Farbe löst, durch Kochen mit Salzsäure aber rosenroth wird, weil sich alsdann Rhodiumchlorid in der Auflösung befindet. Entsteht beim Schmelzen des Metalls mit zweifachschwefelsaurem Kali.

Kaliumrhodiumchlorid,  $2KCl + RhCl^3 + 2H$ ; bildet dunkelrothe Krystalle, die sich in Wasser mit rosenrother Farbe, in Alkohol aber nicht lösen. Es entsteht beim Ueberleiten von Chlor über ein rothglühendes Gemenge von Rhodium und Chlorkalium.

Verbindungen des Rhodiums mit dem Schwefel. Das Einfach-Schwefelrhodium,  $Rh$ , ist bläulichweiss, metallglänzend, schmelzbar und entsteht beim Glühen des Rhodiums im Schwefeldampf. Das Anderthalb-Schwefelrhodium,  $Rh_2S$ , ist dunkelbraun, verwandelt sich durch Glühen unter Luftabschluss in Einfach-Schwefelrhodium und entsteht durch Fällen von Rhodiumoxydsalzen durch Schwefelwasserstoffammoniak.

### b. Säuren gebende Schwermetalle.

Das Osmium. *Osmium*. Os. 1242,62.

Vorkommen. Das Osmium findet sich im Iridosmin, welches das gediegene Platin begleitet, mit Iridium verbunden; eine geringe Menge ist den Platinkörnern selbst beigemischt.

Eigenschaften. Das Osmium ist je nach dem Grade seiner Verdichtung entweder ein schwarzes Pulver oder eine bläulichgraue gesinterte Masse, die unter Luftabschluss unschmelzbar und feuerbeständig ist, an der Luft erhitzt aber zu flüchtiger, die Augen und Athmungsorgane heftig angreifender Osmiumsäure verbrennt, wobei eine Spiritusflamme hell leuchtend wird. Fein zertheilt und nicht stark gegläht wird es durch Kochen mit Salpetersäure oder Königswasser in Osmiumsäure verwandelt; nach heftigem Glühen ist es auf nassem Wege nicht oxydirbar.

Verbindungen des Osmiums mit dem Sauerstoffe. Es sind 5 Oxyde des Osmiums bekannt; das Oxydul,  $Os$ ; scheidet sich als schwarzgrünes Hydrat durch Kalilauge langsam aus einer Lösung des Kaliumosmiumchlorürs ab; das Sesquioxydul,  $Os^2O^3$ , hat ein blauschwarzes Hydrat, das bei der Zersetzung der osmigsäuren Salze entsteht; das Oxyd,  $Os$ , erhält man als schwarzes Pulver beim Erhitzen von Kaliumosmiumchlorid mit kohlen-saurem Alkali; die osmige Säure,  $Os$ , existirt nur in Verbindung mit Basen, und wird beim Abscheiden mittelst einer stärkern Säure in Osmiumsäure und Sesquioxydulhydrat zersetzt; die osmigsäuren Salze entstehen aus den osmiumsäuren durch Reduction, das rosenroth gefärbte, in Achtflächern krystallisirende Kalisalz z. B. dadurch, dass man osmiumsäures Kali mit Alkohol versetzt. Die Osmiumsäure,  $Os$ , krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die sehr leicht schmelzen und flüchtig sind, durchdringend stechend riechen, und deren Dampf für Augen und Lungen sehr schädlich ist, löst sich leicht in Wasser auf; die wässrige Lösung, welche Lackmuspapier nicht röthet, schwärzt die Haut und oxydirt überhaupt organische Körper nach Art der Salpetersäure, indem dabei braunschwarzes Sesquioxydulhydrat abgeschieden wird. Sie giebt mit Basen gelbe, nicht krystallisirbare, schon durch das Erhitzen leicht zu zersetzende Salze und ist überhaupt nur eine schwache Säure. Die Osmiumsäure entsteht beim Erhitzen des Osmiums und aller niedern Oxydationsstufen desselben an der Luft; beim Glühen derselben mit Kalihydrat und Salpeter oder

chlorsaurem Kali; beim Erhitzen des fein zertheilten, nicht stark geglühten Osmiums oder seiner Oxyde mit Salpetersäure oder Königswasser; beim Versetzen der Chloride des Osmiums mit einer grösseren Wassermenge, wobei zugleich Salzsäure gebildet und Osmium abgeschieden wird. Durch Auflösen von Osmiumsäure in den concentrirten, mit Ammoniak versetzten Lösungen starker Basen erzeugen sich Salze einer eigenthümlichen Säure, welche aus Osmiumsäure, gepaart mit Stickstoffosmium, besteht und Osman-Osmiumsäure,  $OsN, Os$ , genannt worden ist. Die freie Säure bildet eine gelbliche Auflösung, ist stärker als die Osmiumsäure, zersetzt sich aber bald von selbst. Ihre meist krystallisirbaren Salze detoniren beim Erhitzen. — Alle Osmiumoxyde können bei niederer oder höherer Temperatur durch Wasserstoff reducirt werden.

Die Sauerstoff- und Haloidsalze des Osmiums können durch Wasserstoff reducirt und das erhaltene Osmium durch Erhitzen an dem Geruch der sich bildenden Osmiumsäure erkannt werden.

Chlorosmium existirt in verschiedenen, den drei niedern Oxydationsgraden entsprechenden Stufen. Das Chlorür,  $Os Cl$ , bildet grüne, zerfliessliche Nadeln, das Sesquichlorür,  $Os^2 Cl^3$ , eine schwarzgrüne Salzmasse, das Chlorid,  $Os Cl^2$ , ein dunkelrothes, mit gelber Farbe lösliches Pulver. Das erste und letzte entsteht beim Erhitzen von Osmium im Chlorgase, wobei letzteres flüchtiger ist; das mittlere durch Lösen des Sesquioxydulhydrats in Salzsäure. Alle drei zersetzen sich mit vielem Wasser in Osmiumsäure, Salzsäure und Osmium. Beständiger als die einfachen Chloride sind die Verbindungen derselben mit den alkalischen Chlormetallen. Die merkwürdigste darunter ist das Kaliumosmiumchlorid,  $K Cl + Os Cl^2$ , das kleine braune Achteck mit zinnoberrothem Pulver bildet, mit dem analogen Platin- und Iridiumsalz isomorph ist, viel äussere Aehnlichkeit mit dem letztern hat, auch ebenso dargestellt, aber nicht so leicht durch schweflige Säure reducirt wird, worauf die Reinigung des Iridiums von Osmium beruht (s. S. 305).

Verbindungen des Osmiums mit dem Schwefel. Beide vereinigen sich direct unter Feuererscheinung; ausserdem erhält man sowohl durch Schwefelwasserstoff als Schwefelwasserstoffammoniak aus löslichen Osmiumverbindungen gelbbraune oder schwarzbraune Niederschläge von Schwefelosmium.

Verbindungen des Osmiums mit dem Iridium. Legirungen beider Metalle, welche mit einander isomorph sind, bilden in sehr verschiedenen Mischungsverhältnissen kleine platte Körner und sechsgliedrige tafelförmige Krystalle, welche parallel der Endfläche vollkommen spaltbar und so hart wie Quarz sind, bei geringerm Osmiumgehalte zinnweiss (vom specif. Gewicht 19) und beim Glühen unveränderlich, bei höherem bleigrau (vom spec. Gewicht 21) sind und dann beim Erhitzen Dämpfe von Osmiumsäure entwickeln. Die Krystalle und Körner (Osmiumiridium, Iridosmin) finden sich im Platinsande und bilden wegen ihrer Unauflöslichkeit in Königswasser den Hauptgemengtheil des Platinrückstandes, der das Material zur Darstellung des Iridiums, Osmiums, Rutheniums und Rhodiums ist.

Das Titan. *Titanium*. Ti. 801,55. \*)

Vorkommen. Das Titan kommt nur mit Sauerstoff verbunden als Titansäure für sich oder in Verbindung mit Basen in vielen, doch seltenen Mineralien, am häufigsten aber als Titanoxyd mit Eisenoxyd zusammenkrystallisirt im Titanisenstein vor.

Eigenschaften. Das Titan ist ein eisenschwarzes Pulver, das in eine Flamme gestreut mit blendendem Lichte zu Titansäure verbrennt, das Wasser schon bei dem Siedepunkte zu zersetzen anfängt und in erwärmter Salzsäure unter lebhafter Wasserstoffentwicklung sich ohne Farbe auflöst.

Man erhält es durch Erhitzen des Kaliumtitansuperfluorids mit Kalium, Auswaschen des erzeugten Fluorkaliums mit lauwarmem Wasser und Trocknen.

Verbindungen des Titans mit dem Sauerstoffe. Mit Sicherheit kennt man nur zwei Oxyde des Titans, nämlich

1. Das Titanoxyd,  $Ti$ , ist ein schwarzes Pulver, das durch sehr heftiges Glühen an der Luft zu weisser Titansäure sich oxydirt, weder durch Salpetersäure noch durch Salzsäure angegriffen, durch Schwefelsäure aber mit violetter Farbe aufgelöst wird. Man erhält es durch Ueberleiten von völlig trockenem Wasserstoffgas über glühende Titansäure. Löst man Titansäure in schmelzendem Phosphorsalz auf und behandelt die farblose Perle mit etwas Zinn längere Zeit in der Reductionsflamme, so nimmt die Perle eine violette Farbe von Titanoxyd an (Löthrohrreaction auf eisenfreie Titansäure; bei Eisengehalt wird die Perle blutroth). Wahrscheinlich ist die Krystallform des Titanoxyds ein Halbzweimalsechsfächner und übereinstimmend mit der des Eisenoxyds, weil der Titanisenstein, trotz des sehr verschiedenen Verhältnisses des Titanoxyds zum Eisenoxyde, doch stets die Form des letzteren zeigt. Eine Lösung von Titansäure in Salzsäure färbt sich durch Zink, Zinn, Kupfer oder Silber unter Luftabschluss violettblau, setzt einen blauen Niederschlag ab und wird durch Ammoniak schwarzblau gefällt, welche Niederschläge Titanoxydhydrat sind, das an der Luft sich schnell und schon unter Wasser mit Wasserstoffentwicklung allmählig in Titansäure umwandelt. Einen ebenso veränderlichen Niederschlag erhält man durch Alkali aus einer Auflösung des Titanchlorids in Wasser.

2. Die Titansäure,  $Ti$ , findet sich krystallisirt im Mineralreiche in dreierlei Formen, nämlich als Rutil in viergliedrigen Säulen mit Quadratachtfächnern vom specifischen Gewichte 4,2 und rothbrauner Farbe, dem Zinnstein isomorph; als Brookit in platten zweigliedrigen Krystallen von röthlichbrauner Farbe und dem specifischen Gewichte 4,15; und als Anatas in spitzen Quadratachtfächnern von blauer, rother oder gelber Farbe und dem specifischen Gewichte 3,9. Künstlich dargestellt ist die Titansäure ein weisses Pulver, das durch Erhitzen vorübergehend citrongelb wird und sich nach dem Glühen gegen Auflösungsmittel anders verhält, als vorher. Sie ist nämlich im geglühten Zustande ganz unauföslich in Salz- und verdünnter Schwefelsäure und kann

\*) Wegen seiner Eigenschaft, Wasser zu zersetzen, hätte das Titan S. 261 auf das Zinn folgen sollen, dem es sich auch wegen des Isomorphismus des Rutils und des Zinnsteins anschliesst; da es sich aber wegen des chemischen Verhaltens der Titansäure auch den folgenden Metallen nähert, so ist es hierher gestellt worden.



nur dadurch aufgelöst werden, dass man sie entweder mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit erhitzt und die erkaltete Masse mit Vermeidung aller Erhitzung mit Wasser verdünnt, oder dadurch, dass man sie mit einem grossen Ueberschusse von zweifach-schwefelsaurem Kali bis zur vollständigen Auflösung schmilzt und nach dem Erkalten mit vielem kaltem Wasser behandelt. Aus einer solchen schwefelsauren Auflösung wird bei starker Verdünnung und nicht zu grossem Ueberschusse von Schwefelsäure die Titansäure durch Kochen vollständig in Gestalt des oben erwähnten weissen Pulvers niedergeschlagen, das in Salz- und verdünnter Schwefelsäure sehr schwer, nach dem Glühen aber ganz unlöslich ist. Aus den sauren Auflösungen der Titansäure fallen Alkalien, Ammoniak und kohlensaure Alkalien weisses voluminöses Titansäurehydrat, das bei Vermeidung aller Temperaturerhöhung auch nach dem Trocknen, bei dem es unter starkem Schwinden zu weissen eckigen Stücken zusammenbackt, in Säuren vollständig löslich ist, um so weniger aber, je mehr es erwärmt wurde. Durch Glühen werden diese Stücke unter Lichterscheinung wasserfrei, glänzend und bräunlich von Farbe und verhalten sich dann ebenso gegen Auflösungsmittel, wie das geglühte weisse Titansäurepulver. Die Titansäure ist nur eine schwache Säure, treibt aber doch beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali Kohlensäure aus und giebt titansaures Alkali, aus dem Wasser einen Theil des Alkalis mit Hinterlassung von saurem titansaurem Alkali auszieht. Letzteres löst sich nach dem Trocknen, aber nicht nach dem Glühen in Salzsäure auf. Einige titansaure Salze finden sich im Mineralreiche; die meisten darunter sind jedoch Doppelsalze von titansauren mit kieselsauren Salzen, unter denen der zwei- und eingliedrig krystallisirende Titanit,  $\text{Ca Ti}^3 + 2\text{Ca Si}$ , das häufigste ist. Reine Titansäure stellt man aus geschlämmtem Rutil oder Titaneisenstein dadurch dar, dass man dieselben mit überschüssigem kohlensaurem Kali im Platintiegel schmilzt, das gepulverte Schmelzproduct in wässrige Flusssäure einträgt, wobei sich Kaliumtitansuperfluorid ausscheidet und Eisenoxyd zurückbleibt, zum Wiederauflösen das erstere erhitzt, filtrirt und das Kaliumtitansuperfluorid anschiessen lässt, auspresst, umkrystallisirt, in siedendem Wasser auflöst, mit Ammoniak versetzt und das sich niederschlagende ammoniakhaltige Titansäurehydrat nach dem Auswaschen ausglüht.

Die Sauerstoff- und Haloïdsalze des Titans geben mit Ammoniak einen Niederschlag von Titanoxyd oder Titansäure, der am schnellsten durch sein Löthrohrverhalten erkannt wird.

Titanchlorid,  $\text{Ti Cl}^3$ , bildet dunkelviolette, stark glänzende Schuppen, die an der Luft geglüht sich in Titansuperchlorid und Titansäure zersetzen, zerfliesslich sind, sich mit violetter Farbe in Wasser lösen, welche Auflösung durch Luftberührung sich allmählig entfärbt und Titansäure absetzt. Es entsteht beim Durchleiten der mit trockenem Wasserstoffgas gemengten Dämpfe des Titansuperchlorids durch eine glühende Porzellanröhre.

Titansuperchlorid,  $\text{Ti Cl}^2$ , ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die bei  $+135^\circ\text{C}$ . siedet, aus der Luft allmählig Wasser anzieht und zu wasserhaltigem Superchlorid erstarrt, das in Wasser ohne Zersetzung auflöslich ist. Durch Kochen der wässrigen Auflösung entweicht Salzsäure, während sich Titansäure abscheidet. Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in wasserfreies Titansuperchlorid erhält man festes bräunlichgelbes, leicht zerfliessliches Titansuperchlorid-Ammoniak,  $\text{Ti Cl}^2 + 2\text{N H}^3$ . Titan-

superchlorid wird durch Glühen eines innigen Gemenges von Titansäure und Kohle in einem Strome trockenen Chlorgases bereitet.

Kaliumtitansuperfluorid,  $KF + TiF^2$ , krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen, die in kochendem Wasser leichter als in kaltem löslich sind und auf die oben angegebene Weise (s. S. 312) erhalten werden.

Titancyanür mit Stickstofftitan,  $TiCy + 3Ti^3N$ , bildet gelblich-kupferrothe glänzende Würfel, die härter als Stahl, sehr spröde, vom specifischen Gewichte 5,3, unschmelzbar und nur in höchster Temperatur etwas flüchtig sind, von Säuren nicht angegriffen werden, in Wasserdampf geglüht sich in Titansäure verwandeln und Ammoniak und Cyanwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas geben, in Chlorgas geglüht Titansuperchlorid und eine in schwefelgelben Krystallen sich sublimirende Verbindung von Titansuperchlorid und Chlorocyan liefern, als Pulver beim Erhitzen mit Kupferoxyd, Bleioxydul oder chloresaurem Kali unter heftigem Funkensprühen verbrennen. Kleine Krystalle hat man in den Höhlungen von Schlacken aus dem Gestelle mancher Eisenhohenöfen, grössere, treppenartig vertiefte Würfel in Eisensauen und Roheisenmassen vom Bodenstein eingewachsen gefunden und früher für Titanmetall gehalten.

Verbindungen des Titans mit dem Stickstoffe. Man kennt verschiedene Verbindungen beider Grundstoffe; Einfach-Stickstofftitan,  $TiN$ , ist ein dunkelviolettes, ins Kupferfarbene nāancirendes Pulver, das durch starkes Glühen von Titansäure in einem Strome von trockenem Ammoniakgas und Erkaltenlassen in demselben entsteht; Zweidrittel-Stickstofftitan,  $Ti^3N^2$ , bildet dunkelkupferrothe, metallglänzende blättrige Krystalle, die man durch Glühen von Titansuperchlorid-Ammoniak in Ammoniakgas erhält; und Dreifünftel-Stickstofftitan,  $Ti^5N^3$ , wird in messinggelben, metallglänzenden Blättchen gewonnen, wenn man die vorige Verbindung in einem Strome von Wasserstoffgas heftig glüht und darin erkalten lässt. Alle diese Verbindungen entwickeln beim Erhitzen mit Kalikydtrat Ammoniak, verbrennen mit leicht reducirbaren Oxyden gemengt unter heftiger Feuererscheinung, geben aber beim Erhitzen in Chlorgas nur Titansuperchlorid.

#### Verbindung des Titans mit dem Schwefel.

Das Zweifach-Schwefeltitan,  $Ti_2$ , bildet messinggelbe, metallglänzende, sehr weiche und leicht abfärbende Krystallblätter, verbrennt beim Erhitzen unter Hinterlassung von Titansäure, wird von verdünnter Salz- und Schwefelsäure nicht, wohl aber von Königswasser aufgelöst und entsteht beim gleichzeitigen Durchleiten von Titansuperchloriddämpfen und Schwefelwasserstoffgas durch ein schwach glühendes Glasrohr.

#### Das Tantal. Ta. Das Niobium. Nb. Das Pelopium. Pe.

Vorkommen. Das Tantal findet sich als Tantsäure in Verbindung mit Eisen- und Manganoxydul im Tantalit und einigen noch seltenern Mineralien; das Niobium und Pelopium als Säuren in Verbindung mit Eisen- und Manganoxydul im Columbit und einigen andern, ebenfalls sehr seltenen Mineralien.

Eigenschaften. Das Tantal, ebenso wie das Niobium und das Pelopium, von welchen beiden letztern man in neuester Zeit erkannt hat, dass sie identisch

sind, bilden schwarze Krusten, die beim Erhitzen an der Luft unter lebhafter Feuererscheinung zu den entsprechenden, weissen Säuren verbrennen, von Säuren, selbst von Königswasser, nicht angegriffen werden, sich aber in einem Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure auflösen, und durch Erhitzen der Superchloride der genannten Metalle in Ammoniakgas sich darstellen lassen.

Verbindungen des Tantal, Niobiums und Pelopiums mit dem Sauerstoffe. Die bis jetzt bekannten Oxyde der beiden Metalle sind die Tantalsäure, die Niobsäure und die Pelopsäure, von welchen beiden letzteren jene eine niedrigere, diese eine höhere Oxydationsstufe eines und desselben Metalls ist. Alle drei Säuren sind weisse, in Wasser und Säuren unlösliche Pulver, die sich beim Schmelzen in zweifach-schwefelsaurem Kali auflösen, durch Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser sich als schwefelsäurehaltige Metallsäuren abscheiden, welche durch Glühen die reinen Säuren hinterlassen. Mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen verbinden sich alle drei Säuren mit dem Kali und lösen sich vollständig in Wasser auf; auf dieselbe Weise mit Natronhydrat behandelt, lässt sich zuerst ein Ueberschuss desselben ausziehen, worauf reines Wasser die Natronsalze der drei Säuren löst. Schwefelsäure zersetzt diese Salze am vollständigsten unter Abscheidung der Metallsäuren. Setzt man zu einer Auflösung von tantalsaurem Alkali Salzsäure und dann Zink, so verändert sich die Farbe der ausgeschiedenen Tantalsäure nicht; Auflösungen von pelopsauren Alkalien verhalten sich unter denselben Umständen ebenso, aber die aus niobsauren Alkalien ausgeschiedene Niobsäure nimmt bald eine blaue Farbe an, die allmählig schmutziger und zuletzt braun wird. Vor dem Löthrohre löst sich die Tantalsäure ohne Farbe in Phosphorsalz auf und verhält sich in der äussern und innern Flamme gleich; die Pelopsäure löst sich ebenfalls klar auf, giebt aber nur in der äussern Flamme eine farblose, in der innern eine braune Perle; auch die Niobsäure löst sich ohne Farbe auf, bei einer grösseren Menge wird aber die Perle in der innern Flamme blau. — Die Darstellung der Säuren aus dem Tantalit und Columbit geschieht durch Schmelzen der geschlämmten Mineralien mit einem grossen Ueberschuss von zweifach-schwefelsaurem Kali, Auskochen der zerriebenen Masse mit vielem Wasser, Behandeln des Rückstandes zuerst mit Schwefelwasserstoffammoniak, dann mit Salzsäure und Auswaschen. Die Tantalsäure, welche sich selbst auf diese Weise schwer von Zinn- und Wolframsäure trennen lässt, schmilzt man noch mit kohlensaurem Natron und Schwefel, zieht mit Wasser aus, digerirt mit Schwefelwasserstoffammoniak und wäscht gut aus. Einen Natrongehalt entfernt man durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Die Darstellung der Niob- und Pelopsäure für sich geschieht durch Behandlung der entsprechenden Superchloride mit Wasser, wodurch sie sich in Säure und Chlorwasserstoff zersetzen.

Verbindungen des Tantal, Niobiums und Pelopiums mit dem Chlor. Man erhält die den drei Säuren entsprechenden Superchloride, wenn man die Säuren mit einem organischen Körper (z. B. Zucker) innig mengt, glüht und die kohlige Masse mit Vermeidung aller Feuchtigkeit und allen Luftzutritts in einem Glasrohre der Wirkung eines Chlorstromes in höherer Temperatur aussetzt. Das Tantaluperchlorid ist von rein gelber Farbe, fest, schmelzbar, flüchtig ohne Zersetzung, bei Luftzutritt mit Hinterlassung von Tantalsäure, stösst an der Luft Dämpfe von Chlorwasserstoff aus, ohne jedoch zu zerfliessen. Das Pelopusuperchlorid bildet gelbe, schmelzbare

und flüchtige Nadeln, ist übrigens dem vorigen sehr ähnlich. Das Niobsuperchlorid ist eine feste, weisse, sehr lockere Masse, die nicht schmelzbar und minder flüchtig ist, als jene beiden Superchloride, gegen Luft und Wasser sich ihnen aber gleich verhält. Pelop- und Niobsuperchlorid lassen sich nicht in einander umwandeln, wohl aber lassen sich aus beiden Säuren beliebig das eine oder andere der beiden Superchloride darstellen. Die Erzeugung des Pelopsuperchlorids verlangt einen sehr grossen Kohlentüberschuss, vollständige Füllung der ganzen Röhre mit Chlor und mässige Erhitzung; zur Darstellung des Niobsuperchlorids nimmt man eine geringere Kohlenmenge und beginnt sogleich beim Zulassen des Chlors stark zu feuern.

Verbindungen des Tantals, Niobiums und Pelopiums mit dem Schwefel. Schwefeltantal, Schwefelniobium und Schwefelpelopium sind schwarz; Schwefelpelopium entsteht unter Bildung von Chlorwasserstoff, wenn man trocknes Schwefelwasserstoffgas über kaltes Pelopsuperchlorid leitet; Schwefeltantal und Schwefelniobium erzeugen sich auf dieselbe Weise, aber erst beim Erhitzen. Tantalsaures Natron, in trockenem Schwefelwasserstoffgas stark geglüht, giebt nur wasserstoffschweifiges Schwefelnatrium, das sich mit Hinterlassung von Tantalsäure durch Wasser ausziehen lässt; dagegen liefern niob- und pelopsaures Natron, auf dieselbe Weise behandelt, neben durch Wasser ausziehbarem wasserstoffschweifigem Schwefelnatrium schwarzes, mehr oder weniger krystallinisches Schwefelmetall. Aus diesem Verhalten kann man sehen, dass die Schwefelungsstufen dieser beiden so ähnlichen Metalle keine Sulfide sind.

#### Das Wolfram. *Wolframium*. W. 1188,36.

Vorkommen. Das Wolframmetall kommt nur als Säure hauptsächlich im wolframsauren Mangan-Eisenoxydul (Wolfram), dann in der wolframsauren Kalkerde (Tungstein) und in einigen andern sehr seltenen Mineralien vor.

Eigenschaften. Das Wolfram ist im geschmolzenen Zustande stahlgrau, sehr hart und spröde, vom specifischen Gewichte 17,4, äusserst strengflüssig, an der Luft unveränderlich, beim Glühen, besonders in Pulverform, verbrennt es zu Wolframsäure. Von Säuren wird es wenig angegriffen.

Man stellt es dar entweder durch Glühen von Wolframsäure mit Kohle im Gebläsefeuer, oder durch Weissglühen von Wolframsäure in Wasserstoffgas (als glänzendes, hellgraues Pulver).

Verbindungen des Wolframs mit dem Sauerstoffe. Man kennt zwei Oxyde des Wolframs.

1. Das Wolframoxyd,  $\ddot{W}$ , bildet metallglänzende, kupferrothe Blättchen, die man erhält, wenn man Wolframsäure mit Salzsäure übergiesst und Zink hineinlegt; oder ein braunes Pulver, wenn Wolframsäure bei Rothglühhitze durch Wasserstoffgas reducirt wird. Ersteres oxydirt sich schon von selbst, letzteres beim Erhitzen unter Verglimmen zu Wolframsäure.

2. Die Wolframsäure,  $\ddot{W}$ , ist ein schweres, schwefelgelbes Pulver, das unschmelzbar und feuerbeständig, in Wasser und Säuren unlöslich, in Alkalien und Ammoniak vor dem Glühen ohne Farbe löslich ist. Durch Säuren aus den Lösungen wolframsaurer Alkalien niedergeschlagen enthält der weisse Niederschlag etwas von der zur Fällung angewendeten Säure in chemischer Bindung,

löst sich zwar nicht in einem Ueberschuss der Säure, wohl aber in einer grösseren Menge reinen Wassers. Vor dem Löthrohr löst sie sich in Phosphorsalz ohne Farbe auf, färbt aber im Reductionsfeuer die Perle blau. — Man erhält Wolframsäure durch Digestion des geschlämten Wolframs mit Salzsäure, zuletzt mit Salpetersäure, so lange noch Eisen und Mangan ausgezogen werden, Auflösen des Rückstandes in Ammoniak, Reinigen des sauren wolframsauren Ammoniaks durch Krystallisation und Erhitzen unter Luftzutritt. Auch kann man das Wolframpulver mit kohlensaurem Alkali und Salpeter schmelzen, mit Wasser ausziehen, mangansaures Salz durch Alkohol reduciren, durch Salzsäure die Wolframsäure fällen, in Ammoniak lösen u. s. f.

Wolframsaures Wolframoxyd ist ein blaues Pulver, das man entweder durch Behandlung der Wolframsäure mit Wasserstoffgas in schwacher Glühhitze, oder durch Erhitzen des wolframsauren Ammoniaks unter Luftabschluss, oder durch nicht zu lange Einwirkung der Salzsäure und des Zinks auf die Wolframsäure erhält.

Die wolframsauren Salze sind theils in Wasser auflöslich (alkalische), theils unauflöslich und scheiden beim Behandeln mit stärkern Säuren Wolframsäure ab, welche sich durch ihre Löslichkeit in Ammoniak und ihr Verhalten vor dem Löthrohr von andern Substanzen unterscheidet.

Wolframsaures Kali,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} \overset{\cdot\cdot}{\text{W}} + 5\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , krystallisirt in farblosen, leicht löslichen, durch wenig Wasser in löslicheres basisches und schwer löslicheres saures Salz zerfallenden Krystallen. Das entwässerte Salz schmilzt in angehender Glühhitze.

Wolframsaures Natron,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}} \overset{\cdot\cdot}{\text{W}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , bildet ebenfalls leicht lösliche, farblose Krystalle, die in anfangender Glühhitze schmelzen, noch mehr Wolframsäure auflösen und sich in saures Salz verwandeln. Durch Eintragen von kleinen Stückchen Zinn in die schmelzende Masse erzeugen sich von der Oberfläche des Zinns aus goldgelbe, metallglänzende Würfel von  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}} \overset{\cdot\cdot}{\text{W}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{W}} \overset{\cdot\cdot}{\text{W}}$ , die allmählig die ganze Flüssigkeit erfüllen. Rasch vom Feuer genommen, nach dem Erkalten mit Kalilauge und dann mit Salzsäure digerirt lassen sie sich von dem anhängenden Salze reinigen. Die Verbindung ist unschmelzbar und feuerbeständig, unlöslich in Säuren und Alkalien, durch Glühen an der Luft läuft sie blau an. Man erhält sie auch, wenn man das saure wolframsaure Natron bei Rothglühhitze mit Wasserstoffgas behandelt.

Wolframsaures Ammoniumoxyd existirt als neutrales Salz nur in Auflösung, abgedampft schiessen zweigliedrige farblose Krystalle des sauren salzes  $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^4 \overset{\cdot\cdot}{\text{W}}^2 + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$  an.

Wolframsaure Kalkerde,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}} \overset{\cdot\cdot}{\text{W}}$ , ist ein in Quadratachtfächern von weisser oder bräunlicher Farbe krystallisirendes, schweres Mineral (Tungstein), das an Salpetersäure Kalkerde abgibt und Wolframsäure hinterlässt.

Wolframsaures Eisenoxydul - Manganoxydul,  $(\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}, \overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}) \overset{\cdot\cdot}{\text{W}}$ , kommt in grossen, spaltbaren, eisenschwarzen zwei- und eingliedrigen Krystallen (Wolfram) im Mineralreiche vor und ist das gewöhnliche Material zur Darstellung der Wolframpräparate.

Verbindungen des Wolframs mit dem Chlor.

Wolframchlorid,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{W}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}^2$ , bildet rothe Nadeln oder eine wollige Krystallmasse, die leicht schmelzbar, sehr flüchtig ist, mit Wasser zu braunem

Wolframoxyd und Salzsäure zerfällt und erhalten wird, wenn man Wolframmetall oder Schwefelwolfram in Chlorgas erhitzt. Gleichzeitig erzeugt sich dabei eine braunrothe, minder flüchtige Verbindung  $W Cl^2 + W Cl^3$ , welche durch Erhitzen an der Luft in Wolframchlorid und wolframsaures Wolframsuperchlorid,  $W Cl^3 + 2\ddot{W}$ , eine gelbliche, krystallinische Substanz, sich zersetzt, mit Wasser Wolframsäure und Salzsäure giebt, und auch durch Erhitzen von Wolframoxyd oder mit Kohle gemengter Wolframsäure in Chlorgas entsteht.

#### Verbindungen des Wolframs mit dem Schwefel.

Das Wolframsulfid,  $\ddot{W}$ , ist ein dunkelbraunes Pulver, das unter Luftabschluss geglüht schwarzes, beim Reiben metallglänzend werdendes Sulfuret,  $\ddot{W}$ , giebt. Es liefert mit den alkalischen Schwefelmetallen Schwefelsalze, welche bräunlichgelb oder roth und zum Theil krystallisirbar sind. Man erhält es durch Auflösen von Wolframsäure in Schwefelwasserstoffammoniak und Zersetzen des erzeugten Schwefelsalzes durch Salzsäure.

#### Das Molybdän. *Molybdaenum*. Mo. 596,10.

Vorkommen. Das Molybdän findet sich theils mit Schwefel theils als Molybdänsäure mit Bleioxydul verbunden.

Eigenschaften. Das Molybdän ist silberweiss, stark metallglänzend, mässig spröde, vom specifischen Gewichte 8,6, sehr strengflüssig; an der Luft büsst es bald seinen Glanz ein, läuft beim Erhitzen zuerst braun, dann blau und zuletzt weiss an, als aschgraues Pulver verbrennt es beim Erhitzen zu krystallisirter Molybdänsäure. In erhitzter concentrirter Schwefelsäure löst es sich als Molybdänoxyd unter Entwicklung von schwefeliger Säure, in Salpetersäure und Königswasser als Molybdänsäure; in Salzsäure ist es unauflöslich.

Man gewinnt das Molybdän durch heftiges Weissglühen der mit Kohle innig gemengten Molybdänsäure, oder als Pulver durch Behandlung der Molybdänsäure mit trockenem Wasserstoffgas in der Weissgluth.

Verbindungen des Molybdäns mit dem Sauerstoffe. Es giebt deren drei, Oxydul, Oxyd und Säure.

1. Das Molybdänoxydul, Mo, ist ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver, das an der Luft erhitzt zu Molybdänsäure verbrennt. Es ist die Basis der Molybdänoxydulsalze, deren wässrige Auflösung dunkelbraun, fast schwarz aussieht. Es entsteht eine solche dunkele Auflösung von Molybdänchlorid, wenn man zu einer concentrirten Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak so viel Salzsäure setzt, dass die anfänglich sich niederschlagende Molybdänsäure wieder aufgelöst wird und die Flüssigkeit dann mit Zink digerirt. Durch Ammoniak fällt man schwarzes Molybdänoxydulhydrat, das man durch Auswaschen mit verdünntem Ammoniak von Zinkoxydhydrat befreit, und das sich in Säuren auflösen lässt, in kohlen-saurem Kali aber nur wenig löslich ist. Unter Luftabschluss erhitzt verliert es das Wasser, verglimmt und ist dann in Säuren unlöslich. Die Molybdänoxydulsalze geben mit Schwefelwasserstoffammoniak einen gelbbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist.

2. Das Molybdänoxyd,  $\text{Mo}$ , ist ein dunkelbraunes, im Sonnenlichte mit purpurfarbigem Scheine flimmerndes Pulver, das von nicht oxydirenden Säuren nicht, von Salpetersäure und Königswasser aber als Molybdänsäure aufgelöst wird. Man erhält dasselbe durch Glühen von molybdänsaurem Natron mit Salmiak, Ausziehen des Chlornatriums mit Wasser und etwa beigemengter Molybdänsäure mit kochender Kalilauge. Durch Digestion von Molybdänsäure mit Salzsäure und Kupfer unter Luftabschluss gewinnt man eine Auflösung von Molybdänchlorid und Kupferchlorid, aus der überschüssiges Ammoniak schwarzbraunes Molybdänoxydhydrat fällt, das in Wasser und kohlen-saurem Kali mit bräunlicher Farbe etwas auflöslich ist, nicht aber in Salmiaklösung und Alkohol, wesshalb es mit diesen beiden Flüssigkeiten ausgewaschen werden muss. An der Luft färbt es sich grünlich durch molybdänsaures Molybdänoxyd und theilt dann auch dem Wasser eine grünliche Farbe mit. Es löst sich in nicht oxydirenden Säuren mit rothbrauner Farbe zu Molybdänoxydsalzen auf, welche durch Schwefelwasserstoffammoniak gelbbraunes, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Schwefelmolybdän geben.

3. Die Molybdänsäure,  $\text{Mo}$ , ist eine weisse lockere, im Wasser sich in feinen Schuppen zertheilende Masse, die in verschlossenen Gefässen bei Rothglühhitze zur gelben, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmilzt, unter Luftzutritt aber in glänzenden, weissen Krystallblättchen sich sublimirt. Sie ist in Wasser etwas auflöslich, daher röthet sie auch feuchtes Lackmuspapier. Vor dem Glühen ist sie in Säuren löslich, nach dem Glühen wenig oder nicht, aber durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali lässt sie sich in Wasser vollständig auflösen. Vor und nach dem Glühen löst sie sich in kaustischen Alkalien und Ammoniak, auch in den Lösungern kohlen-saurer Alkalien unter Austreibung der Kohlensäure. — Zur Darstellung der Molybdänsäure bedient man sich entweder des natürlichen Schwefelmolybdäns (Molybdänglanzes), oder des molybdänsauren Bleioxyduls (Gelbbleierz). Jenes pulverisirt man möglichst fein und glüht es unter Luftzutritt, so lange noch schweflige Säure entweicht, löst die entstandene unreine Molybdänsäure in Ammoniak, giebt einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffammoniak, und Kupfer zu fällen, filtrirt, zersetzt die Auflösung von molybdänschwefeligem Schwefelammonium durch verdünnte Schwefelsäure und röstet das wohl ausgewaschene Schwefelmolybdän bis zur gänzlichen Verwandlung in Molybdänsäure. Gelbbleierz zersetzt man fein gepulvert mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme, verdünnt mit vielem Wasser zur Abscheidung des schwefelsauren Bleioxyduls und dampft die blau gefärbte Molybdänsäure mit etwas Salpetersäure so lange ein, bis sich weisse lockere Molybdänsäure ausscheidet.

Die molybdänsauren Salze sind theils in Wasser löslich, theils unlöslich; sie geben in concentrirten Auflösungen mit verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag von Molybdänsäure, der in einem Säureüberschusse, selbst in vielem Wasser auflöslich ist; Zinnchlorür bewirkt durch Reduction die Entstehung von blauem molybdänsaurem Molybdänoxyd. Vor dem Löthrohr entsteht beim Auflösen in Phosphorsalz auf Kohle in der innern und äussern Flamme eine grüne Perle wie von Chromoxyd.

Molybdänsaures Kali existirt in mehreren Sättigungsstufen, welche zum Theil krystallisirbar und um so schwieriger in Wasser auflöslich sind, je mehr Säure sie enthalten.

Molybdänsaures Natron verhält sich dem vorigen ähnlich.

Molybdänsaures Ammoniumoxyd,  $\text{NH}^4\text{Mo}$ , wird als weisses, krystallinisches Pulver erhalten durch Fällung einer Lösung von überschüssiger Molybdänsäure in sarkem Ammoniak mit Alkohol; durch Wasser verwandelt es sich in saures Salz. Aus einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak krystallisirt durch Abdampfen an der Luft gewöhnlich farbloses oder grünliches  $\text{NH}^4\text{Mo}^2 + \text{NH}^4\text{M}^3 + 3\text{H}$ . Man benutzt die Lösung desselben als empfindlichstes Reagens auf Phosphorsäure. Versetzt man nämlich eine Auflösung dieses Salzes so lange mit Salpetersäure, bis sich der anfänglich entstehende Niederschlag von Molybdänsäure wieder aufgelöst hat und giebt nun eine geringe Menge von Phosphorsäure oder eines phosphorsauren Salzes zu, so färbt sich die Flüssigkeit auf der Stelle gelb und es sondert sich allmählig ein körniger citrongelber Niederschlag von fünffach-molybdänsaurem Ammoniak aus, der eine geringe Menge Phosphorsäure chemisch gebunden enthält. Dieselbe Reaction bringt auch Arseniksäure beim Erwärmen hervor (vergl. S. 111).

Molybdänsaures Bleioxydul,  $\text{PbMo}$ , kommt in wachs- oder honiggelben Quadratachtfächern oder quadratischen Tafeln und derben Massen als Mineral (Gelbbleierz) vor; bisweilen so häufig, dass es zur Darstellung der Molybdänsäure benutzt wird.

Molybdänsaures Molybdänoxyd ist eine wasserhaltige dunkelblaue Masse, die durch Fällung von molybdänsaurem Ammoniak mit Molybdänchlorid entsteht, sich in Wasser, weniger in salmiakhaltigem, mit blauer Farbe löst, durch starkes Ammoniak aber sich in lösliches molybdänsaures Ammoniak und unlösliches schwarzbraunes Molybdänoxydhydrat zersetzt. Es erzeugt sich ausserdem bei der Einwirkung reducirender Körper auf Molybdänsäure, so unter andern bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf molybdänsaures Ammoniak; man hat versucht, dasselbe in der Seidenfärberei anzuwenden.

Verbindungen des Molybdäns mit dem Chlor.

Molybdänchlorür,  $\text{MoCl}$ , ist eine dunkelrothe Masse, sublimirbar zu rothen Krystallen, in Wasser und Salzsäure unlöslich, durch Kali zersetzbar. Es entsteht durch gelindes Glühen von Molybdän in den Dämpfen des Molybdänchlorids. Molybdänoxydulhydrat in Salzsäure gelöst giebt eine tiefbraune Flüssigkeit, die bei gelindem Abdampfen schwarzes, wasserhaltiges, leicht basisch werdendes Chlorür absetzt.

Molybdänchlorid,  $\text{MoCl}^2$ , krystallisirt in schwarzen, metallglänzenden, jodähnlichen Blättchen, die leicht schmelzen, rothe Dämpfe bilden, sich sublimiren, an der Luft rauchen und zerfliessen, in Wasser unter heftiger Wärmeentwicklung sich mit rother oder gelber Farbe lösen. Es erzeugt sich beim Erhitzen von Molybdän in luftfreiem Chlorgas. Wasserhaltig entsteht es durch Auflösen von Molybdänoxydhydrat in Salzsäure.

Molybdänsaures Molybdänsuperchlorid,  $\text{MoCl}^3 + 2\text{Mo}$ , bildet gelblichweisse, sublimirbare Krystallschuppen, die in Wasser sehr leicht auflöslich sind und durch Erhitzen von trockenem Molybdänoxyd in trockenem Chlorgas erhalten werden.



## Verbindungen des Molybdäns mit dem Schwefel.

1. Das Zweifach-Schwefelmolybdän,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , kommt in der Natur in lichtbleigrauen lebhaft metallglänzenden sechsgliedrigen, vollkommen spaltbaren Tafeln (Molybdänglanz) vor, die so weich sind, dass sie auf Papier wie Graphit schreiben, und ist künstlich dargestellt (durch Glühen der höheren Schwefelungsstufen unter Luftabschluss) ein schwarzes, glänzendes Pulver. Es ist unschmelzbar, giebt an der Luft geröstet oder mit Salpetersäure oder Königswasser behandelt Molybdänsäure.

2. Das Dreifach-Schwefelmolybdän,  $\text{Mo}_3\text{S}_4$ , ist im feuchten Zustande eine rothbraune, beim Trocknen schwarzbraun werdende Masse, die sich mit den alkalischen Schwefelmetallen zu molybdänschwefligen Schwefelmetallen verbindet und in Schwefelwasserstoffammoniak mit braungelber Farbe löst. Unter Luftabschluss geglüht entsteht Zweifach-Schwefelmolybdän; durch Rösten und oxydirende Säuren giebt es Molybdänsäure. Man erhält es durch Auflösen von Molybdänsäure in Schwefelwasserstoffammoniak und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure. Das molybdänschweflige Schwefelkalium bildet rothe durchscheinende, im reflectirten Lichte metallglänzend grüne Krystalle, die man durch anhaltendes Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Kali, Molybdänoxid, Kohle und Schwefel, Ausziehen mit heissem Wasser und Uebergiessen mit Alkohol erhält.

Es giebt noch ein Vierfach-Schwefelmolybdän.

Das Vanadin. *Vanadium*. V. 856,89.

Vorkommen. Das Vanadin ist bis jetzt nur in zwei sehr seltenen Mineralien, dem vanadinsauren Bleioxydul und dem vanadinsauren Kupferoxyd, ausserdem als untergeordnete Einmischung in verschiedenen Eisensteinen, aus denen es in das Stabeisen und die Frischschlacke übergeht, in der Schlacke und dem Gaarkupfer aus Kupferschiefer und im Uranpecherz gefunden werden.

Eigenschaften. Das Vanadin ist von weisser Farbe, stark metallglänzend, spröde und pulverisirbar, feuerbeständig und sehr strengflüssig; an der Luft verändert es sich wenig, verbrennt aber beim Erhitzen zum schwarzen Oxyd. Es ist nur in Salpetersäure und Königswasser als Oxyd mit blauer Farbe auflöslich, in allen übrigen Säuren löst es sich nicht. Es wird weder aus sauren, noch aus alkalischen Auflösungen durch Zink metallisch gefällt.

Um Vanadin darzustellen sättigt man zuerst flüssiges Vanadinsuperchlorid mit trockenem Ammoniakgas und leitet dann während des Erhitzens beständig Ammoniakgas darüber. Unter Fortgehen von Salmiak reducirt sich das Vanadin.

Verbindungen des Vanadins mit dem Sauerstoffe. Es sind drei Oxyde des Vanadins bekannt.

1. Das Vanadinsuboxyd,  $\text{V}_2\text{O}_3$ , ist graphitähnlich, leicht pulverisierbar, nicht löslich in Säuren, welche es nicht oxydiren, auch nicht verbindbar mit Basen, beim Erhitzen an der Luft zu Oxyd verbrennend; entsteht durch Reduction der Vanadinsäure durch Wasserstoffgas in der Glühhitze.

2. Das Vanadinoxid,  $\text{VO}$ , ist schwarz, als Hydrat graulichweiss, welches letztere an der Luft schnell braun, grün und zuletzt schwarz wird.

Ersteres wird durch Glühen unter Luftabschluss aus letzterem dargestellt, entsteht auch durch Glühen des Metalls und Suboxyds an der Luft. Das Hydrat löst sich in Säuren leichter auf, als das geglühte Oxyd und giebt damit Vanadinoxysalze, deren Auflösung blau ist, die aber im wasserfreien Zustande braune oder grüne Farbe haben. Kohlensaures Alkali (nur in geringem Ueberschusse) schlägt aus den gelösten Vanadinoxysalzen das Oxydhydrat nieder. Gegen starke Basen verhält sich das Oxyd auch wie eine Säure (vanadinige Säure) und löst sich daher in den Alkalien mit brauner Farbe auf; durch Luftberührung wandeln sich die vanadinigsauren Salze in vanadinsaure um.

3. Die Vanadinsäure,  $\ddot{V}$ , ist je nach dem Grade ihrer Vertheilung ziegelroth bis rostfarben, in anfängender Glühhitze schmelzbar zur gelbrothen krystallinischen Masse, die feuerbeständig ist und bei Abwesenheit reducirender Substanzen durch die heftigste Hitze keinen Sauerstoff verliert. Sie ist in Wasser sehr schwer auflöslich, bleibt fein zertheilt als gelbliche Milch darin lange aufgeschwemmt und röthet Lackmuspapier. Sie verbindet sich mit starken Säuren zu gelben oder rothen Verbindungen, mit Basen aber zu vanadinsauren Salzen, die farblos, gelb oder roth sind, welche beiden Klassen von Verbindungen, besonders die erstere, durch reducirende anorganische und organische Körper leicht in blaue Vanadinoxysalze verwandelt werden. Die neutralen alkalischen Salze der Vanadinsäure sind farblos, durch Säurezusatz verwandeln sie sich aber in saure vanadinsaure Salze und werden dadurch gelb oder rothgelb. Vor dem Löthrohr erkennt man nicht nur die Vanadinsäure, sondern auch die übrigen Oxyde des Vanadins daran, dass sie in Phosphorsalz aufgelöst bei geringer Menge die Perle in der äussern Flamme gar nicht, bei grösserer aber gelb färben; in der innern Flamme nimmt die Perle eine schöne grüne Farbe an. — Man stellt die Vanadinsäure dar durch Schmelzen des vanadinhaltigen Körpers mit Salpeter und kohlensaurem Kali, Ausziehen der löslichen Kalisalze mit Wasser, Neutralisiren mit Salpetersäure, Hineinstellen eines grossen Stücks Salmiak in die Auflösung, wodurch sich krystallinisch-pulveriges vanadinsaures Ammoniak niederschlägt, das in gesättigter Salmiaklösung unlöslich ist, daher zuerst mit dieser, dann mit Alkohol gewaschen wird. Durch Erhitzen des vanadinsauren Ammoniaks an der Luft bleibt Vanadinsäure zurück.

Verbindungen des Vanadins mit dem Chlor.

Vanadinchlorid,  $V Cl^2$ , ist im wasserfreien Zustande nicht bekannt, wasserhaltig wird es als dunkelbraune, allmählig blau werdende Auflösung erhalten, wenn man Vanadinoxid mit starker Salzsäure behandelt und als grüne, dann blaue Auflösung unter Chlorentwicklung, wenn Vanadinsäure mit starker Salzsäure erwärmt wird. Durch Abdampfen zersetzt sich die Masse.

Vanadinsuperchlorid,  $V Cl^3$ , ist eine blassgelbe, flüchtige Flüssigkeit, die an der Luft röthlichgelben Rauch von Vanadinsäure ausstösst, in Wasser sich mit gelber Farbe löst, aber nach und nach, schneller beim Erwärmen, unter Chlorentwicklung erst grün und dann blau wird. Entsteht wasserfrei durch Ueberleiten von Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Vanadinsuboxyd mit Kohle und wasserhaltig durch Auflösen von Vanadinsäure in kalter, starker Salzsäure.

Verbindungen des Vanadins mit dem Schwefel. Man kennt deren zwei, das Vanadinsulfid,  $\ddot{V}$ , und das Supersulfid,  $\ddot{\ddot{V}}$ , beide schwarze

Körper von braunem Pulver, von denen jener durch Glühen des Suboxyds in Schwefelwasserstoffgas, dieser durch Lösen der Vanadinsäure in Schwefelwasserstoffammoniak und Fällen durch verdünnte Schwefelsäure erhalten wird. Beide Sulfide geben Schwefelsalze, die von jenem schwarz, von diesem schwarzbraun sind; die alkalischen Schwefelsalze des Sulfids lösen sich mit Purpurfarbe, die des Supersulfids mit rothbrauner Farbe in Wasser auf.

#### Das Antimon. *Stibium*. Sb. 806,45.

**Vorkommen.** Das Antimon findet sich nur selten gediegen oder mit Sauerstoff verbunden als antimonige Säure, bisweilen mit andern Metallen vereinigt, am häufigsten als Schwefelantimon entweder für sich oder in Schwefelsalzen, mitunter auch mit Antimonmetall oder antimoniger Säure verbunden.

**Eigenschaften.** Das Antimon ist zinnweiss, lebhaft metallglänzend, in Halbzwölfecksflächen krystallisirend, vollkommen spaltbar parallel den Flächen des ersten stumpfern Halbzwölfecksflächeners und parallel der Endfläche desselben, vom specifischen Gewichte 6,7, von mässiger Härte, sehr spröde und leicht zu pulverisiren. Es schmilzt in gelinder Rothgluth und ist in der Weissglühhitze, zumal in einem Luftstrome, flüchtig. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft unveränderlich, bei starker Glühhitze aber geschmolzen verbrennt es zu einem weissen Rauche von flüchtiger antimoniger Säure ohne Rückstand. Durch heisse concentrirte Schwefelsäure wird das Antimon unter Entwicklung von schwefeliger Säure in weisse schwefelsaure antimonige Säure verwandelt, aber nur wenig aufgelöst; Salpetersäure oxydirt es unter Entbindung von Stickstoffoxydgas zu antimoniger Säure, ohne dieselbe zu lösen, giebt aber bei anhaltender Digestion in der Wärme auch unlösliche Antimonsäure; Königswasser löst das Antimon auf, indem es dasselbe in Antimonsuperchlorid verwandelt; Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Wirkung.

Die Darstellung des Antimons geschieht immer aus dem Schwefelantimon. Gewöhnlich röstet man das gepulverte Schwefelantimon in einem Flammofen anfänglich bei ganz gelinder (damit es nicht zusammenbackt), dann immer stärkerer Hitze, wodurch es in antimonsaure antimonige Säure verwandelt wird, und schmilzt das Röstgut mit Pottasche und Kohle in Tiegeln, in denen sich unter einer antimonhaltigen Schlacke das Metall ansammelt und bei langsamem Abkühlen mit sternförmig krystallinischer Oberfläche und grossblättriger Structur erstarrt. Ein auf diese Weise dargestelltes Antimon ist aber nicht frei von Arsenik, Eisen, Blei, Kupfer oder Schwefel. Arsenik und Eisen jedoch können nicht zusammen darin vorkommen, weil sie sich verbinden und mit dem Schwefel in die Schlacke begeben, dasselbe geschieht mit Blei und Kupfer in Verbindung mit dem Schwefel. Man kann daher Arsenik durch Zusammenschmelzen mit Schwefeleisen, Eisen, Blei und Kupfer durch Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon fortschaffen und in die alkalische Schlacke treiben. Die letzten Spuren von Arsenik kann man dadurch beseitigen, dass man das gepulverte Antimon mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron zusammenschmilzt, das gewonnene antimonsaure Natron durch Auswaschen vom arseniksauren Natron befreit und dann durch Schmelzen mit gereinigtem Weinstein reducirt.

Verbindungen des Antimons mit dem Sauerstoffe. Es giebt deren zwei, die beide Säuren sind.

1. Die antimonige Säure,  $\ddot{\text{Sb}}$ , ist dimorph; sie findet sich im Mineralreiche selten in weissen, diamantglänzenden Achtfächern (Senarmonit) oder in ebensolchen zweigliedrigen Krystallen und büschelförmig-faserigen Massen (Weissspiessglanzerz); wird auch in beiden Formen künstlich durch Sublimation erhalten; gewöhnlich ist sie ein weisses Pulver, das unter Luftabschluss erhitzt vorübergehend gelb wird, in schwacher Glühhitze zu einer gelblichen, beim Abkühlen krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmilzt, in höherer Temperatur verdampft und sich in Krystallen sublimirt. Beim Erhitzen unter Luftzutritt nimmt sie Sauerstoff auf und giebt weisse antimonisaure antimonige Säure,  $\ddot{\text{Sb}} \ddot{\text{Sb}}$ , welche unschmelzbar und feuerbeständig ist. Sie wirkt brechenerrögend. In Wasser ist sie unlöslich, aber vollkommen löslich in Salzsäure als Antimonsuperchlorür. Sie verbindet sich mit Sauerstoffsäuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, zu in Wasser unlöslichen Verbindungen, denen durch kohleisaures Natron alle Säure entzogen werden kann; in Weinsäure aber löst sie sich auf. Auch mit starken Basen kann sie sich vereinigen, wird durch Schmelzen mit Kalihydrat oder Digestion mit Kalilauge aufgelöst und aus dieser Auflösung durch salpetersaures Silberoxyd schwarz gefällt, aus welchem Niederschlage Ammoniak nur überschüssiges Silberoxyd aufnimmt. Antimonige Säure entsteht beim Verbrennen des Antimons an der Luft (antimonisäurehaltig); beim Behandeln des gepulverten Metalls mit Salpetersäure (metall- oder antimonisäurehaltig); beim Kochen des Metalls mit starker Schwefelsäure und Auswaschen mit sodahaltigem Wasser; beim Zersetzen des Antimonsuperchlorürs durch Wasser und Auswaschen der weissen Verbindung von antimoniger Säure mit Antimonsuperchlorür durch sodahaltiges Wasser, wodurch alles Chlor entzogen wird.

2. Die Antimonisäure,  $\ddot{\text{Sb}}$ , ist ein blassgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, das feuchtes Lackmuspapier röthet, durch Glühen Sauerstoff abgiebt und weisse antimonisaure antimonige Säure wird; sie hat ein weisses Hydrat, das durch Erhitzen Wasser abgiebt, wie die Säure von Salzsäure schwierig und von Alkalien noch schwieriger gelöst wird. Die Antimonisäure ist eine schwache Säure, giebt aber durch Schmelzen mit den Alkalien auflöseliche Salze, aus denen man durch doppelte Wahlverwandschaft die unauflöselichen Salze darstellt.

Die antimonisauren Salze sind entweder in Wasser löslich oder unlöslich; jene geben mit Salpetersäure einen weissen Niederschlag von Antimonisäurehydrat, diese werden durch Salpetersäure mit Hinterlassung von Antimonisäurehydrat zersetzt; durch Erhitzung jedoch, wobei die meisten eine Feuererscheinung wahrnehmen lassen, verlieren sie diese Zersetzbarkeit. Mit Salmiak geglüht entweicht Antimonsuperchlorid und die Basis bleibt als Chlormetall zurück.

Antimonisaures Kali,  $\ddot{\text{K}} \ddot{\text{Sb}}$ , ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Verpuffen von 1 Gewichtstheil Antimon mit 3 Salpeter und Auswaschen mit Wasser erhalten wird. Wird es lange mit Wasser gekocht, so zerfällt es in anderthalb-antimonisaures Kali,  $\ddot{\text{K}}^2 \ddot{\text{Sb}}^3$ , das in Wasser sehr

schwer löslich ist, und in lösliches, basisch-antimonsaures Kali,  $\text{K} \ddot{\text{H}} + 12(\text{K} \ddot{\text{Sb}} + 7\ddot{\text{H}})$ , das beim Abdampfen der Lösung zur Trockniss als gummiartige Masse zurückbleibt. Das letztere existirt auch in einer krystallinischen Modification, die als körniges Pulver gewonnen wird, wenn man 1 Antimon mit 4 Salpeter verpufft, mit Wasser auswäscht, lange mit Wasser kocht und dann unter Zusatz von festem Kalihydrat eindampft, bis eine Probe krystallinisch erstarrt. Das amorphe basisch-antimonsaure Kali giebt mit Natronsalzen einen amorphen, allmählig krystallinisch werdenden Niederschlag, das krystallinische aber sogleich einen schweren krystallinischen Niederschlag. Beide basische Salze ziehen beim Glühen Kohlensäure an und werden neutral, indem auswaschbares kohlen-saures Kali alsdann darin vorhanden ist. Das krystallinische, basisch-antimonsaure Kali, das man trocken und gut verschlossen aufzubewahren hat, dient als Reagens auf Natron.

Antimonsaures Natron existirt in einem dem basisch-antimonsauren Kali völlig analogen Sättigungsverhältnisse, in welchem es weit schwerer löslich, als das Kalisalz ist, aber doch in kleinen glänzenden Achtflächern krystallisirt erhalten werden kann, aus denen auch der in Natronsalzen durch das Kalisalz erzeugte Niederschlag besteht. Beim Glühen wird es wie das Kalisalz zersetzt; nach dem Auswaschen des kohlen-sauren Natrons bleibt neutrales, unlösliches antimonsaures Natron zurück.

Antimonsaures Bleioxydul (Neapelgelb) ist ein gelbes, in Wasser und Säuren unlösliches, unschmelzbares Pulver, das als Wasser-, Oel- und Schmelzfarbe gebraucht und entweder dargestellt wird durch Rothglühen eines Gemenges von 1 Brechweinstein (weinsaure Kali-antimonige Säure) mit 2 salpetersaurem Bleioxydul und 4 Kochsalz, oder durch Schmelzen einer Legirung von 1 Antimon und 1 Blei mit 3 Salpeter und 6 Kochsalz und Auswaschen mit heissem Wasser.

Verbindungen des Antimons mit dem Chlor. Es giebt deren 2, welche den beiden Säuren des Antimons proportional gemischt sind.

Antimonsuperchlorür (Spiessglanzbutter),  $\text{Sb Cl}^3$ , ist eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, die bei  $+ 72^\circ \text{C}$ . schmilzt und bei  $+ 230^\circ \text{C}$ . unverändert siedet, stark ätzend wirkt, an der Luft schwach raucht und allmählig zerfliesst, und durch Wasser in weisses antimonigsaures Antimonsuperchlorür (Algarothpulver), das durch Auswaschen mit heissem Wasser gänzlich in antimonige Säure sich verwandeln lässt und salzsaures Antimonsuperchlorür zersetzt wird. Es wird erhalten durch Auflösen von antimoniger Säure oder Schwefelantimon in starker Salzsäure und Destilliren, wobei zuerst Salzsäure übergeht; die Vorlage wird gewechselt, wenn das Destillat zu erstarren anfängt.

Antimonsuperchlorid,  $\text{Sb Cl}^5$ , ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit, die schwerer als Wasser, sehr flüchtig ist, an der Luft einen erstickenden weissen Rauch verbreitet, durch Wasseranziehung zuerst krystallisirt, dann zerfliesst und durch eine grössere Wassermenge in Antimonsäurehydrat und Salzsäure zersetzt wird. Es entsteht mit Feuererscheinung beim Einschütten von Antimonpulver in Chlorgas oder beim Zusammenbringen von Chlorgas mit Antimonsuperchlorür.

Verbindungen des Antimons mit dem Schwefel. Es existiren deren zwei, den beiden Säuren des Antimons proportional gemischte, welche beide Sulfide sind:

1. Das antimonige Sulfid,  $\ddot{S}b$ , kommt in der Natur als lichtbleigraue, stark metallglänzende, weiche und leicht zerreibliche zweigliedrige Krystalle und krystallinisch-strahlige Massen (Grauspiessglanzerz) vor, die auf Pergament gerieben einen röthlichbraunen Strich zeigen. Man schmilzt es in durchlöchernten Töpfen aus, wobei es wieder als strahlige, metallisch aussehende Masse erstarrt (Antimonium crudum, rohes Spiessglanz). Es dient zur Darstellung des metallischen Antimons und der meisten andern Antimonpräparate. Es ist schon in der Spirituslampe schmelzbar, bei abgehaltener Luft in starker Glühhitze destillirbar, verwandelt sich durch Rösten zuerst in antimonige, dann in antimonsaure antimonige Säure, wird durch Wasserstoffgas in der Glühhitze in Antimon und Schwefelwasserstoffgas zersetzt, giebt mit heisser starker Salzsäure saures Antimonsuperchlorür und Schwefelwasserstoffgas, mit erwärmter Salpetersäure, salpeter- und schwefelsaure antimonige Säure und Schwefel, mit Salpeter verpufft ein Gemenge von antimonsaurem und schwefelsaurem Kali. Natürliches Schwefelantimon giebt auf Biscuitporzellan gerieben einen schwarzgrauen Strich und ist ein guter Leiter der Elektrizität; wird es aber geschmolzen und dann schnell abgekühlt, so erstarrt es zu einer glänzendschwarzen amorphen Masse, die auf Biscuitporzellan einen rothbraunen Strich giebt und ein schlechter Leiter der Elektrizität ist. Durch Kochen des antimonigen Sulfids mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali entstehen Schwefelalkalimetall, das sich mit einem Theile des Sulfids zu einem löslichen Schwefelsalze verbindet, einen andern Theil in der Hitze auflöst, und antimonige Säure; beim Erkalten setzt sich der aufgelöste Theil des Sulfids als amorphes braunes Pulver, mit mehr oder weniger antimoniger Säure gemengt (Mineralkermes), ab. Durch Fällung einer sauren Lösung des Antimonsuperchlorürs oder des Brechweinsteins (weinsaure Kali-antimonige Säure) durch Schwefelwasserstoffgas bildet sich gelbrothes, wasserhaltiges amorphes antimoniges Sulfid. Beide amorphen Sulfide erleiden die eben angegebenen Zersetzungen wegen ihrer feinen Zertheilung leichter, als das rohe Spiessglanz. Bei  $+ 200^{\circ} C.$  werden beide amorphen Sulfide in Pulverform, das wasserhaltige unter Wasserverlust, schwarz und krystallinisch, werden gute Leiter der Elektrizität und sind also dann in den Zustand des natürlichen Schwefelantimons übergegangen. Das antimonige Sulfid verbindet sich mit Sulfureten zu antimonigschwefeligen Schwefelsalzen, von denen eine grosse Anzahl (mit Blei, Eisen, Silber, Kupfer) in der Natur vorkommt; mit den Schwefelalkalimetallen giebt es in Wasser lösliche Verbindungen (Spiessglanzlebern) und wird daher auch im amorphen Zustande durch Schwefelwasserstoffammoniak aufgelöst.

Eine Verbindung des antimonigen Sulfids mit antimoniger Säure bildet das als Mineral sich findende, in kirschrothen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Rothspiessglanzerz,  $2\ddot{S}b + \ddot{S}b$ . Ein amorphes Gemenge jener beiden Substanzen, das Spiessglanzglas, erhält man durch Schmelzen eines unvollständig gerösteten Grauspiessglanzerzes, oder durch Zusammenschmelzen von antimoniger, antimonsaurer antimoniger Säure oder Antimonsäure mit Schwefelantimon. Seine Farbe hängt einmal von dem Verhältnisse

der antimonigen Säure zum Schwefelantimon ab, dann aber auch von dem Umstande, ob man die geschmolzene Masse langsam oder schnell abkühlen lässt. Langsam abgekühlt wird sie schwärzer und die Structur krystallinischer, schnell erkaltet röthlicher, amorph und durchscheinend.

2. Das Antimonsulfid (Goldschwefel),  $\overset{''}{\text{Sb}}$ , ist ein gelbrothes Pulver, das unter Luftabschluss erhitzt sich in graues Antimonsulfid und sublimirenden Schwefel zersetzt, in Berührung mit der Luft aber beim Erhitzen mit blauer Flamme zu schwefeliger und antimoniger Säure verbrennt, von heisser starker Salzsäure in saures Antimonsuperchlorür unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefelabsatz verwandelt, in Ammoniak vollständig mit gelber Farbe gelöst wird und sich ebenso gegen kochende Natronlauge verhält, wobei sich indess antimonsaures Natron abscheidet. Das Antimonsulfid giebt mit Sulfureten antimonschwefelige Schwefelsalze, wird daher auch leicht von Schwefelwasserstoffammoniak aufgelöst. Das antimonschwefelige

Schwefelnatrium,  $\overset{''}{\text{Na}}^3 \overset{''}{\text{Sb}} + 18\overset{''}{\text{H}}$ , das in farblosen oder gelblichen Halbachtflächern krystallisirt, in Wasser sich leicht, in Alkohol nicht auflöst, durch Luftberührung aber sich in kohlen-saures und unterschweflig-saures Natron unter Bildung einer hauptsächlich aus antimonigem Sulfid bestehenden Haut verwandelt, stellt man durch Kochen einer Lösung von Einfach-Schwefelnatrium mit gepulvertem rohem Spiessglanz und Schwefel und Abdampfen zur Krystallisation dar. Aus der Auflösung desselben fallen verdünnte Säuren das Antimonsulfid, das als Arzneimittel (Goldschwefel) gebraucht wird.

#### Verbindung des Antimons mit dem Wasserstoffe.

Antimonwasserstoff,  $\overset{''}{\text{H}}^3 \overset{''}{\text{Sb}}$ , ist ein farb- und geruchloses Gas, das angezündet mit einem weissen Rauche von antimoniger Säure brennt und durch eine glühende Röhre geleitet einen glänzenden Metallspiegel von Antimon absetzt. Dieser Metallspiegel wird durch eine starke Auflösung von unterchlorig-saurem Natron nicht angegriffen, von Salpetersäure weiss gefärbt, nicht aufgelöst, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, aufgelöst, die Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser gelbroth gefällt. Es erzeugt sich rein, wenn man eine Legirung aus gleichen Theilen Antimon und Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, mit Wasserstoff gemengt, wenn eine Antimonverbindung, aus der Zink das Antimon fällt, mit Zink, Wasser und Schwefelsäure versetzt wird.

Verbindungen des Antimons mit andern Metallen. Das Antimon lässt sich mit vielen andern Metallen legiren und giebt damit im Allgemeinen spröde und harte Gemische. Wegen ihrer häufigen Anwendung werden hier die Legirungen des Antimons mit dem Blei und dem Zinn genannt. 1 Theil Antimon mit 2 bis 4 Blei liefert das Letternmetall, das zum Giessen der Buchdruckerschriften und Stereotypplatten benutzt wird. Wismuthzusatz macht es dünn- und leichtflüssiger. Es ist feinkörnig im Bruch und mässig spröde. 1 Theil Antimon mit 90 Zinn giebt das Britanniametall, das geschmeidig, walzbar und ziehbar, sehr politurfähig, von platinähnlicher Farbe ist und häufig zu mannigfachen Geräthen, wie Thee- und Kaffeekannen, Löffeln u. s. w. verarbeitet wird.

Das Arsenik. *Arsenicum*. As. 469,40.

Vorkommen. Das Arsenik findet sich seltener gediegen, als arsenige Säure und in arseniksauren Salzen, häufiger mit Metallen verbunden und in Verbindungen von Arsenikmetallen mit Schwefelmetallen, dann als Schwefelarsenik und öfter noch in arsenigschwefeligen Schwefelsalzen.

Eigenschaften. Das Arsenik krystallisirt in spaltbaren Halbzweimalsechsfächern, die mit denen des Antimons isomorph sind, ist licht stahlgrau und lebhaft metallglänzend, vom specifischen Gewichte 5,3, sehr spröde und von mässiger Härte. Unter Luftabschluss verdampft es in dunkler Glühhitze ohne vorher zu schmelzen, und sublimirt sich dabei in Krystallen oder krystallinisch-blätterigen Massen. Sein Dampf hat das specifische Gewicht 10,4; in den gasförmigen Verbindungen des Arsensiks aber nur ein halb so grosses, dem Mischungsgewicht proportionales, nämlich 5,2. Es ist giftig. Das Arsenik hält sich bisweilen an der Luft unverändert, meist aber überzieht es sich mit schwarzem Suboxyd, erhitzt verbrennt es bei niedrigerer Temperatur unter Bildung eines braunen, aus Suboxyd und arseniger Säure bestehenden, einen charakteristischen, knoblauchartigen Geruch verbreitenden Rauches, in höherer Temperatur brennt es mit blassbläulicher Flamme unter Erzeugung eines weissen Rauches von arseniger Säure. Unter Wasser der Luft ausgesetzt verwandelt sich das Arsenik allmählig in arsenige Säure, ein Vorgang, auf den sich die Anwendung desselben zum gefährlichen Fliegengift gründet; daher der Name Fliegenstein für Arsenik. Verdünnte Salpetersäure und kochende starke Schwefelsäure oxydiren das Arsenik zu arseniger Säure ohne viel davon zu lösen; kochende starke Salpetersäure und Königswasser lösen es als Arsensäure. Salzsäure wirkt nicht darauf. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entstehen arsenigsäures Kali und Arsenikkalium unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Mit Salpeter verpufft es in der Glühhitze zu arseniksaurem Kali.

Die Darstellung des metallischen Arsensiks geschieht durch Glühen des Arsenikkieses, einer Verbindung von Arsenikeisen mit Doppelschwefeleisen, in thönernen mit Vorlagen versehenen Retorten. Der Arsenikkies zerfällt dabei in Arsenik und Einfach-Schwefeleisen. Das in den Retortenhals oder die Vorlage sublimirte Metall führt bei den Droguisten die Namen Scherbenkobalt oder Cobaltum.

Verbindungen des Arsensiks mit dem Sauerstoffe. Man nimmt deren 3 an, ein wenig gekanntes Suboxyd und zwei Säuren.

1. Das Arseniksuboxyd ist das schwarze Pulver, in welches minder dichtes Arsenikmetall an der Luft zerfällt. Beim Erhitzen von Arsenik in einer lufthaltigen Röhre erzeugt sich zu unterst ein Sublimat von Metall, darüber ein braunes und zu oberst ein weisses von arseniger Säure, woraus man schliesst, dass das Suboxyd flüchtiger als Arsenik und minder flüchtig als die arsenige Säure sei. Durch Erhitzen unter Luftabschluss und kochende Salzsäure zerfällt es in arsenige Säure und Metall. Dem Dampfe des Suboxyds schreibt man den knoblauchähnlichen Geruch zu, den man beim Verbrennen des Arsensiks wahrnimmt.

2. Die arsenige Säure,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , ist dimorph, nämlich sie krystallisirt wie die antimonige Säure, der sie isomorph ist, in farblosen Achtfächern oder zweigliedrigen Krystallen, erstere durch Sublimation und Krystallisation



auf nassem Wege entstehend, letztere zufällig beim Rösten arsenikalischer Erze sich bildend und aus in der Hitze mit arseniger Säure gesättigter Kalilösung sich absetzend. Gewöhnlich erzeugt sich die arsenige Säure beim Rösten von Arsenikmetallen als weisser Rauch, der sich in Gestalt eines weissen Mehls (Giftmehls) in den mit dem Röstofen in Verbindung stehenden Condensationskammern (Giffängen) verdichtet. Durch Erhitzen des Giftmehls in eisernen Kesseln, die mit eisernem Sturz und einer Haube mit Abzugsrohr versehen sind, bringt man die arsenige Säure zur Sublimation an die Wände des Sturzes und steigert die Hitze so, dass sie daselbst erweicht und zu einer zusammenhängenden Kruste (amorphe arsenige Säure) zusammenschmilzt. In diesem Zustande stellt sie ein farbloses, durchsichtiges Glas dar, das unter völligem Luftabschluss, unter Wasser und Alkohol auch seine Farblosigkeit und Durchsichtigkeit beibehält, an der Luft aber von aussen nach innen allmählig weiss und undurchsichtig wird und damit in den krystallinischen Zustand übergeht. Die arsenige Säure ist nur sehr langsam in Wasser löslich; 1 Theil der amorphen Säure bedarf 25 Theile kalten Wassers und weniger heissen zur Auflösung, die krystallinische aber 3mal so viel. Durch längeres Kochen mit Wasser wandelt sich aber letztere in erstere um, so dass sich alsdann mehr davon auflöst. Bei längerem Stehen der wässrigen Auflösung der amorphen Säure in der Kälte geht sie wieder in den krystallinischen Zustand zurück, es vermindert sich ihre Löslichkeit und sie setzt sich in Krystallen ab. Die wässrige Lösung der arsenigen Säure röthet Lackmuspapier schwach. Salzsäure löst die arsenige leichter auf als Wasser, und zwar die amorphe in grösserer Menge als die krystallinische. Die in der Hitze mit amorpher Säure gesättigte Salzsäure setzt unter lebhafter Lichterzeugung Krystalle von arseniger Säure ab; die salzsaure Lösung der krystallinischen Säure zeigt dagegen bei der Krystallisation keine Lichtentwicklung. Die arsenige Säure besitzt einen schwachen, unangenehmen Geschmack und wirkt im thierischen Organismus als heftiges Gift. Das beste Gegenmittel ist schlammartiges Eisenoxydhydrat, das die arsenige Säure (als arseniksaures Eisenoxydoxydul) bindet. Die arsenige Säure ist nur eine schwache Säure, welche nicht einmal Kohlensäure aus den kohlen sauren Alkalien austreibt, aber sie löst sich reichlich in kaustischen Alkalien auf und giebt damit lösliche, aber nicht krystallisirbare Salze. Mit den alkalischen Erden lässt sie sich ebenfalls zu in Wasser unlöslichen Salzen verbinden, wie auch mit vielen schwermetallischen Basen. Die arsenigsauren Alkalien geben beim Glühen unter Luftabschluss ein Sublimat von Arsenik und hinterlassen arseniksaures Salz; ihre Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt, welcher Niederschlag sich in Salpetersäure sowohl, als in Ammoniak leicht auflöst. Die arsenige Säure wird durch Glühen mit Kohle, Wasserstoffgas, Eisenoxydul (daher entfärbt sie grünes Glas) leicht zu Metall reducirt; auch die meisten arsenigsauren Salze geben beim Glühen mit Kohle oder oxalsaurer Kalkerde ein Sublimat von Arsenik. — Die arsenige Säure wird entweder beim Rösten von Kobalt- und Nickelerzen, des arsenikkieshaltigen Zinnsteins u. s. w. als Nebenproduct gewonnen, oder absichtlich auf den Gift- hütten durch Rösten des Arsenikkieses oder Arsenikeisens dargestellt. Man gebraucht sie in der Fabrikation des weissen Glases, zur Darstellung mehrerer Farbpräparate, als Rattengift, zur Arsenikseife für die Conservirung von Thierbälgen gegen Mottenfrass u. s. w. Kleine Mengen von arseniger Säure, die man in Begleitung von antimoniger Säure, Kupferoxyd, Zinnoxydul und

Bleioxydul in eisenhaltigen Mineralquellen, zumal in dem von ihnen abgesetzten Ocker gefunden hat, scheinen die heilkräftigen Wirkungen jener Quellen zu begründen, mindestens daran thätigen Antheil zu nehmen.

3. Die Arseniksäure,  $\ddot{\text{As}}$ , ist eine farblose, glasähnliche oder weisse Masse, die an der Luft langsam zerfliesst und dabei bisweilen farblose, wasserhaltige, leicht zerfliessliche Krystalle bildet. Sie ist in angehender Glühhitze schmelzbar, in höherer Temperatur zerfällt sie in arsenige Säure und Sauerstoffgas. Von kaltem Wasser wird sie langsam aufgelöst, sie bedarf 6 Theile davon zur völligen Auflösung; in heissem Wasser ist sie weit schneller und leichter auflöslich. Die Auflösung röthet Lackmuspapier stark, schmeckt anfänglich gar nicht, aber hinterher scharf und sauer und wirkt in einem geringeren Grade giftig, als die arsenige Säure. Die Arseniksäure wird in der wässrigen Auflösung durch schweflige Säure unter Bildung von Schwefelsäure zu arseniger Säure reducirt. Im wasserfreien Zustande wird sie in der Glühhitze durch Kohle, Wasserstoffgas und andere oxydirbare Körper zu Arsenik reducirt. Sie ist eine starke Säure, verbindet sich daher leicht mit den Basen und treibt schwächere Säuren aus Salzen aus. Ihre Salze, welche den analogen phosphorsauren isomorph sind, enthalten wie diese 3 Mischungsgewichte Basis, von denen 1 und 2 Wasser sein können; wird durch Erhitzen letzteres ausgetrieben und das wasserfreie Salz in Wasser aufgelöst, so nimmt es sogleich das basische Wasser wieder auf, in welcher Beziehung sich die arseniksauren wesentlich von den phosphorsauren Salzen unterscheiden. Nur die alkalischen Salze der Arseniksäure sind in Wasser löslich, die übrigen nicht. Die löslichen Salze werden durch salpetersaures Silberoxyd braun gefällt, der Niederschlag aber sowohl durch Ammoniak wie durch Salpetersäure wieder aufgelöst. Unlösliche Salze kann man durch Glühen mit kohlen saurem Natron zersetzen und dann lösliches arseniksaures Natron durch Wasser ausziehen. Mit Soda auf Kohle geglüht entwickeln alle arseniksauren Salze den Knoblauchgeruch.

#### Die arsenig- und arseniksauren Salze.

Arseniksaures Kali bildet ein sogenanntes basisches Salz,  $\overset{\ddot{\text{K}}}{\text{K}} \ddot{\text{As}}$ , das in zerfliessliche Nadeln krystallisirt und durch Glühen des neutralen Salzes mit überschüssigem kohlen saurem Kali erhalten wird; ein neutrales Salz,  $(\overset{\ddot{\text{K}}}{\text{K}} \overset{\ddot{\text{H}}}{\text{H}}) \ddot{\text{As}}$ , das man durch Sättigen der Arseniksäure mit kohlen saurem Kali, so lange als noch Aufbrausen erfolgt, erhält und das nicht krystallisirt; und ein saures Salz  $(\overset{\ddot{\text{K}}}{\text{K}} \overset{\ddot{\text{H}}}{\text{H}}^2) \ddot{\text{As}} + 2\overset{\ddot{\text{H}}}{\text{H}}$ , das in luftbeständigen viergliedrigen Krystallen anschießt, die durch Sättigen von Arseniksäure mit kohlen saurem Kali bis zur schwachsauren Reaction gewonnen werden.

Arseniksaures Natron existirt in denselben drei Sättigungsverhältnissen, die auch wie die Kalisalze gewonnen werden. Das basische Salz,  $\overset{\ddot{\text{Na}}}{\text{Na}}^3 \ddot{\text{As}} + 24\overset{\ddot{\text{H}}}{\text{H}}$ , ist luftbeständig und krystallisirt zweigliedrig; das neutrale,  $(\overset{\ddot{\text{Na}}}{\text{Na}}^2, \overset{\ddot{\text{H}}}{\text{H}}) \ddot{\text{As}} + 14\overset{\ddot{\text{H}}}{\text{H}}$ , krystallisirt zwei- und eingliedrig und verwittert ebenfalls nicht; das saure,  $(\overset{\ddot{\text{Na}}}{\text{Na}}, \overset{\ddot{\text{H}}}{\text{H}}^2) \ddot{\text{As}} + 2\overset{\ddot{\text{H}}}{\text{H}}$ , krystallisirt zweigliedrig.

Arseniksäure Kalkerde,  $(\overset{\ddot{\text{Ca}}}{\text{Ca}}^2, \overset{\ddot{\text{H}}}{\text{H}}) \ddot{\text{As}} + 5\overset{\ddot{\text{H}}}{\text{H}}$ , entsteht als weisser Niederschlag, wenn eine Lösung von Arseniksäure mit soviel Kalkwasser ver-

setzt wird, dass noch schwach saure Reaction wahrnehmbar bleibt. Sie findet sich in weissen zwei- und eingliedrigen Krystallen und büschelförmigen Nadeln im Mineralreiche (Pharmakolith).

Arseniksaure Ammoniak-Bittererde,  $(M^2, \overset{\cdot\cdot}{N}H^4) \overset{\cdot\cdot}{As} + 12\overset{\cdot\cdot}{H}$ , ist ein luftbeständiges, weisses, körniges Pulver, das sich in Ammoniak und Salmiak enthaltendem Wasser weniger auflöst, als in reinem, durch Trocknen über Schwefelsäure kein Wasser verliert, 11 Mischungsgewichte aber, wenn es bis auf  $+ 100^{\circ} C.$  erhitzt wird, und das man erhält, wenn man Arseniksäure durch Bittersalzlösung fällt, die mit Salmiak und Ammoniak versetzt ist.

Arseniksaures Eisenoxydul und Eisenoxyd giebt in mehreren Sättigungsverhältnissen grüne oder blaugrüne Verbindungen, welche Wasser enthalten und entweder in gleichgliedrigen (Würfelierz), zweigliedrigen (Skorodit) oder zwei- und eingliedrigen Krystallen (Symplesit) im Mineralreiche vorkommen. Ueberschüssiges Eisenoxydhydrat fällt alle Arseniksäure aus wässriger Auflösung und kann daher auch als Gegengift gegen Arseniksäure dienen.

Arseniksaures Kobaltoxydul,  $Co^3 \overset{\cdot\cdot}{As} + 8\overset{\cdot\cdot}{H}$ , kommt in pfirsichblüthrothen zwei- und eingliedrigen Krystallen, strahligen, faserigen und erdigen Massen (Kobaltblüthe, Kobaltbeschlag) im Mineralreiche vor und begleitet häufig den Speiskobalt. Durch Rösten von Kobalterzen erzeugt sich wasserfreies Salz von grauröthlicher Farbe.

Arseniksaures Nickeloxydul,  $Ni^3 \overset{\cdot\cdot}{As} + 8\overset{\cdot\cdot}{H}$ , bildet apfelgrüne, erdige Ueberzüge (Nickelocker) auf Nickelerzen; durch Rösten von Nickelerzen gewinnt man apfelgrünes bis hellbraunes wasserfreies und basisches Salz.

Arseniksaures Bleioxydul, und zwar  $Pb^3 \overset{\cdot\cdot}{As}$  und  $(Pb^2, \overset{\cdot\cdot}{H}) \overset{\cdot\cdot}{As}$ , entsteht, jenes beim Fällen eines Bleisalzes mit überschüssigem neutralem arseniksaurem Natron, dieses beim Fällen eines überschüssigen Bleisalzes durch neutrales arseniksaures Natron; beide sind weisse, in Wasser unlösliche, in Salpetersäure lösliche, schmelzbare Pulver, die auf Kohle unter Entwicklung von Arsenikdämpfen zu Bleikörnern reducirt werden.  $3Pb^3 \overset{\cdot\cdot}{As} + Pb Cl$  findet sich in honig- und wachsgelben, sechsgliedrigen Säulen, die sich vor dem Löthrohre auf Kohle ebenso verhalten, im Mineralreiche (Mimetesit, Arsenikbleierz).

Arsenignsaures Kupferoxyd ist ein gelblich-grünes, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Fällen einer Auflösung von Kupfervitriol durch arsenignsaures Alkali erhalten und als Malerfarbe (SCHEELLE'S Grün) benutzt wird. In Verbindung mit essigsaurem Kupferoxyd giebt es ein ebenfalls in Wasser unlösliches, leuchtend hellgrünes Pulver, durch Eintragen von basisch-essigsaurem Kupferoxyd in eine siedende Auflösung von arseniger Säure in Wasser erhalten, das gewöhnlich eine grössere Menge überschüssiger arseniger Säure enthält und als schädliche Maler- und Anstreichfarbe (Schweinfurter, Pariser Grün) angewendet wird.

Arseniksaures Kupferoxyd in verschiedenen Sättigungsverhältnissen und mit verschiedenem Wassergehalte bildet mehrere grüne Mineralien, wie den sechsgliedrigen Kupferglimmer, das zweigliedrige Linsenerz, den

zweigliedrigen Euchroit, den zweigliedrigen Olivenit und das zwei- und eingliedrige Strahlenerz.

Verbindung des Arseniks mit dem Chlor.

Arseniksuperchlorür,  $\text{AsCl}_3$ , ist eine farblose, ölige, schwere Flüssigkeit, die bei  $+ 132^\circ \text{C.}$  siedet, an der Luft raucht, mit wenig Wasser gemischt werden kann, mit einer grösseren Menge aber in arsenige und Salzsäure zerfällt, im wasserfreien Zustande durch Erhitzen von Arsenik in Chlorgas, im wasserhaltigen durch Auflösen von arseniger Säure in starker Salzsäure erhalten wird.

Verbindungen des Arseniks mit dem Schwefel. Man kennt deren drei.

1. Das unterarsenige Sulfid,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , kommt im Mineralreich in morgenrothen zwei- und eingliedrigen Krystallen (Realgar) vor und ist künstlich bereitet eine amorphe, dunkelrothe undurchsichtige Masse mit muschligem glänzendem Bruche, die zerrieben ein rothgelbes Pulver giebt, leicht schmilzt und bei Luftabschluss noch unter der Glühhitze verdampft. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme zu schwefeliger und arseniger Säure; giebt dasselbe auch beim Kochen mit starker Schwefelsäure, und löst sich in siedender Aetzlauge unter Abscheidung eines braunen Pulvers (einer niedrigeren Schwefelungsstufe) als arsenigschwefeliges Schwefelmetall und arsenigsaures Alkali auf. Mit Sulfureten zusammengesmolzen erzeugt es rothe oder braune unterarsenigschwefelige Schwefelsalze, von denen aber die in Wasser löslichen (die alkalischen) beim Lösen in arsenigschwefelige Schwefelsalze und jenes braune Pulver zerfallen. Es lässt sich durch Zusammenschmelzen von Arsenik mit Schwefel bilden, wird aber im Grossen gewöhnlich durch Erhitzen eines Gemenges von Arsenikkies mit Schwefelkies dargestellt und Umschmelzen des gewonnenen Sublimats mit Arsenik oder mit Schwefel, um die richtige Farbe zu erzielen. Es wird zu dem aus Salpeter, Schwefel und Realgar bestehenden chinesischen Weissfeuer benutzt.

2. Das arsenige Sulfid,  $\text{As}_2\text{S}_5$ , findet sich in der Natur in zweigliedrigen Krystallen und spaltbaren, lebhaft perlmutterglänzenden Massen von schön citrongelber Farbe (Rauschgelb, Auripigment, Operment), und ist künstlich dargestellt eine leicht schmelzbare, gelbe, amorphe Masse oder ein gelbes Pulver. Es verhält sich dem vorigen ähnlich, verbindet sich leicht und ohne Zersetzung zu auch in Wasser löslichen Schwefelsalzen; einige unlösliche, im Mineralreiche vorkommende sind schon S. 292 aufgeführt. Es entsteht auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von Arsenik und mehr Schwefel, als zum vorigen gebraucht wird, oder durch gemeinschaftliche Sublimation von arseniger Säure und Schwefel (viel arsenige Säure enthaltend); auf nassem Wege wird es beim Fällen einer Lösung von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoffgas erzeugt. Früher wurde es häufig als gelbe Malerfarbe benutzt; seine Lösung in kaustischem Alkali gebraucht man noch jetzt bisweilen als Reductionsmittel des Indigs (Opermentküpe).

3. Das Arseniksulfid,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , ist ein blasser gelbes Pulver, als voriges, leicht schmelzbar, sublimirbar, sich im Allgemeinen wie die vorhergehenden beiden Verbindungen verhaltend. In Alkalien löst es sich als arsenigschwefeliges Schwefelmetall unter Erzeugung von arseniksaurem Alkali. Mit Sulfureten

giebt es arsenikschweflige Schwefelsalze, von denen die alkalischen in Wasser löslich sind. Man erhält es durch Sättigen des arseniksauren Kalis mit Schwefelwasserstoff, und Zersetzen des erzeugten Schwefelsalzes durch verdünnte Säure. Arseniksäure wird durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam zersetzt, wesshalb man, wenn man sie zu fällen hat, vorher durch schweflige Säure zu arseniger Säure zu reduciren pflegt.

Verbindung von Arsenik mit dem Wasserstoffe.

Arsenikwasserstoff,  $H^3 As$ , ist ein farbloses, sehr übelriechendes, höchst giftiges Gas vom specifischen Gewichte 2,7; entzündet brennt es mit einer bläulichweissen Flamme unter Verbreitung eines weissen Rauches von arseniger Säure. Hält man eine Porzellanplatte in die Flamme, so beschlägt sie mit einem schwarzen Fleck von Arsenik. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet zerfällt das Gas in Wasserstoffgas und metallisches Arsenik. Diese Arsenikbeschläge, welche mit dem aus Antimonwasserstoff sich absetzenden Antimonspiegel sehr ähnlich sind, unterscheiden sich von letzterm dadurch, dass sie mit einer concentrirten Auflösung von unterchlorigsaurem Natron verschwinden, durch Salpetersäure gelöst werden und dass in dieser Lösung durch salpetersaures Silberoxyd und nicht überschüssiges Ammoniak ein gelber Niederschlag entsteht; dass sie auch durch chloresäures Kali und Salzsäure sich lösen, nach dem Versetzen mit schwefliger Säure, Vertreiben des Ueberschusses der letztern und Zufügen von Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag geben. Arsenikwasserstoff erzeugt über glühendes Kupfer geleitet weisses Arsenikkupfer; aus Kupfervitriollösung wird dadurch schwarzes Arsenikkupfer,  $Cu^3 As$ , gefällt. Man erhält Arsenikwasserstoffgas durch Behandeln einer Legirung von gleichen Theilen Zink und Arsenik mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, oder auch durch Zusammenbringen einer wässerigen Lösung von arseniger oder Arseniksäure mit Zink (welches Arsenik fällt) und Salz- oder Schwefelsäure.

Verbindungen des Arseniks mit andern Metallen. Das Arsenik lässt sich mit vielen der übrigen Metalle legiren und giebt damit im Allgemeinen harte und spröde Gemische, wesshalb auch schon ein sehr geringer Arsenikgehalt geschmeidigen Metallen die Dehnbarkeit nimmt. Einige Legirungen, die in der Natur vorkommen, sind schon früher erwähnt worden, wie Arsenikkobalt und Arseniknickel (S. 249 und 252), ebenso einige künstliche, wie die verschiedenen Speisen (S. 252), das Arsenikkupfer (s. oben) und das Bleischrot (S. 267). Zu Metallspiegeln für Teleskope gebraucht man Legirungen aus Kupfer, Zinn und wenigem Arsenik, oder aus Kupfer, Zinn und wenigem Zink und Arsenik. Die beiden Mineralien, welche hauptsächlich zur Darstellung der Arsenikpräparate im Grossen dienen, mögen hier noch eine Stelle finden. Das Arsenikeisen,  $Fe As$ , ist ein silberweisses, ziemlich hartes, sehr sprödes Erz, das selten in deutlichen zweigliedrigen Krystallen gefunden wird; der Arsenikkies,  $Fe As + Fe$ , dagegen kommt sehr häufig vor, und ist in Form und sonstigen Eigenschaften dem vorigen sehr ähnlich.

Das Tellur. *Tellurium*. Te. 801,76.

Vorkommen. Das Tellur findet sich überhaupt nur sparsam, am seltensten gediegen, häufiger in Verbindung mit andern Metallen, wie Gold,

Silber, Blei und Wismuth, von welchen Verbindungen einige auch noch Schwefelmetall enthalten.

**Eigenschaften.** Das Tellur kommt gediegen in sechsgliedrigen Säulen mit Halbweimalsechsfächern vor, ist krystallinisch-blättrig, zinnweiss, lebhaft metallglänzend, sehr spröde und leicht zu pulverisiren und vom specifischen Gewichte 6,2. Sehr fein zertheilt erscheint es bisweilen als braunes Pulver, und in einer Flüssigkeit schwimmend mit blauer Farbe durchscheinend. Es schmilzt leichter als Antimon, siedet etwa bei der Schmelzhitze des Glases und giebt einen chlorfarbigen Dampf. Beim Schmelzen an der Luft entzündet es sich etwas über seinem Schmelzpunkte und verbrennt mit blauer, grün gesäumter Flamme unter Verbreitung eines weissen, schwach säuerlich riechenden Rauches von telluriger Säure. Das Tellur wird von Salpetersäure als tellurige Säure, von Königswasser als ein Gemenge von telluriger und Tellursäure, von Salzsäure gar nicht gelöst; concentrirte Schwefelsäure löst es im feinzerteilten Zustande mit Purpurfarbe, setzt es aber beim Verdünnen mit Wasser als Metallpulver wieder ab; beim Erhitzen entwickelt die schwefelsaure Lösung schweflige Säure, die Farbe verschwindet und das Tellur ist alsdann als tellurige Säure aufgelöst. Concentrirte Kalilauge löst fein zertheiltes Tellur mit rother Farbe als Tellurkalium und tellurigsaurer Kali, beim Verdünnen mit Wasser wird aber die tellurige Säure durch das Kalium reducirt, alles Tellur gefällt und die Auflösung enthält dann nur Kalihydrat.

Zur Darstellung des Tellurs wendet man entweder ein Gemenge von Schrifterz, das aus Tellurgold und Tellursilber besteht, und Blättererz, das Blei, Tellur, Gold und Schwefel enthält, oder Tetradymit, welcher eine Verbindung von Tellurwismuth mit Schwefelwismuth ist, an. Ersteres behandelt man mit Königswasser, treibt alle überschüssige Säure aus, fügt zur Zersetzung des tellurigsaurer Bleioxydul Schwefelsäure zu, dann Weinsäure, um die Fällung der tellurigen Säure zu verhüten und verdünnt mit Wasser. Die Lösung filtrirt man vom Rückstand ab, aus dem man durch Ammoniak Chlor-silber ausziehen kann. Durch Eisenvitriol fällt man aus der Lösung das Gold. Nach dem Abfiltriren des Goldes wird die Lösung concentrirt und nach dem Erkalten durch schwefligsaures Alkali das Tellur als graues Metallpulver niedergeschlagen. Nach abermaligem Eindampfen der Lösung und Zusatz von schwefligsaurem Alkali fällt sich der letzte Rest des Tellurs. — Den Tetradymit mengt man mit einem Ueberschusse von geglühtem Weinstein und setzt ihn in einem verklebten Tiegel einer mässigen Rothgluth aus. Am Boden des Tiegels findet man Wismuth, darüber Tellurkalium mit Kohle gemengt. Die zerriebene Masse wird auf einem Filtrum mit kaltem luftfreiem Wasser ausgewaschen, wodurch man eine dunkelrothe Lösung von Tellurkalium erhält, welche an der Luft das Tellur als graues Metallpulver absetzt.

**Verbindungen des Tellurs mit dem Sauerstoffe.** Man kennt deren zwei.

1. Die tellurige Säure,  $\text{Te}$ , ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich nur sehr wenig in Wasser, auch nur in geringer Menge in Salpetersäure, dagegen leicht in Aetzlauge löst; das Hydrat derselben ist weiss, im nassen Zustande breiartig, in weit grösserer Menge in Wasser löslich, aus dem es sich leicht als wasserfreies körniges Pulver beim Erhitzen absetzt. In Säuren ist es leicht löslich; bei nicht zu grossem Säureüberschusse wird es durch Wasser

niedergeschlagen. Es schmeckt metallisch und röthet das Lackmuspapier. Die tellurige Säure schmilzt in dunkler Glühhitze zu einer dunkelgelben klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und weiss wird und verflüchtigt sich bei Luftzutritt in Gestalt eines weissen Rauchs, der sich auf Glas zu kleinen Tröpfchen schmelzen lässt. Aus einer sauren Auflösung der wasserhaltigen tellurigen Säure fallen schwefligsaures Alkali, Zinnchlorür und Zink metallisches Tellur. Die tellurige Säure entsteht durch Verbrennen des Tellurs an der Luft (wobei häufig sich ein geringer Selengehalt durch den Geruch zu erkennen giebt) und wird durch Auflösen des Tellurs in Salpetersäure und ruhiges Stehenlassen als wasserfreie, oder durch Versetzen mit Wasser als wasserhaltige Säure niedergeschlagen.

2. Die Tellursäure,  $\overset{III}{Te}$ , bildet mit  $3\overset{H}{H}$  farblose, metallisch schmeckende, leicht auflösliche Krystalle, die beim Erhitzen zuerst  $2\overset{H}{H}$  verlieren und weisses, in Wasser langsam lösliches Hydrat geben, bei stärkerer Hitze pomeranzengelbe, wasserfreie, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliche Tellursäure hinterlassen, welche bei noch stärkerer Hitze sich in Sauerstoff und weisse tellurige Säure zersetzt. Auch die Tellursäure gehört zu den schwächern Säuren und hat daher nur geringe Verwandtschaft zu den Basen. Ihre Salze verwandeln sich durch Glühen in tellurigsäure. Die Tellursäure erhält man durch Schmelzen der tellurigen Säure mit Salpeter, oder besser durch Behandeln des basisch tellurigsäuren Kalis mit Chlor, Fällen mit Chlorbaryum und Zersetzen der tellurigen Säure durch Schwefelsäure.

Verbindungen des Tellurs mit dem Chlor. Von den beiden Verbindungen ist das Chlorid,  $TeCl$ , eine schwarze, leicht schmelzbare und mit Purpurfarbe verdampfbare Masse, welche durch Wasser in Salzsäure, tellurige Säure und Tellur zerfällt; das Superchlorür,  $TeCl_2$ , weiss, krystallinisch, leicht schmelzbar und bei grösserer Hitze als jenes erst flüchtig als dunkelgelber Dampf, sehr zerfliesslich und mit kochendem Wasser Salzsäure und tellurige Säure gebend. Beide entstehen durch Ueberleiten von Chlor über erhitztes Tellur, und zwar zuerst jenes, dann dieses.

Verbindungen des Tellurs mit dem Schwefel. Beide Stoffe lassen sich in beliebiger Menge zusammenschmelzen, wodurch rothe durchscheinende bis bleigraue undurchsichtige Massen entstehen. Das tellurige Sulfid,  $\overset{II}{Te}$ , wird aus einer sauren Auflösung der tellurigen Säure durch Schwefelwasserstoffgas mit brauner Farbe gefällt; Tellursulfid,  $\overset{III}{Te}$ , entsteht auf dieselbe Weise, nur sehr langsam, als graue, metallglänzende Haut aus einer wässerigen Lösung von Tellursäure. Beide lassen sich mit Sulfureten verbinden, und geben beim Erhitzen unter Luftabschluss Schwefel (mit einer Spur Tellur) ab und hinterlassen reines Tellur.

Verbindung des Tellurs mit dem Wasserstoff.

Tellurwasserstoff,  $HTe$ , ist ein farbloses, dem Schwefelwasserstoff ähnlich riechendes Gas vom specifischen Gewichte 4,5; an der Luft entzündet verbrennt es mit bläulicher Flamme und mit Erzeugung eines weissen Rauchs von telluriger Säure. Von Wasser wird es mit blassrother Farbe aufgelöst, die Lösung, welche Lackmuspapier röthet, wird durch Luftberührung bald braun und setzt metallisches Tellur ab. In Auflösungen vieler Metallsalze

erzeugt das Gas Niederschläge von Tellurmetallen. Es entsteht beim Zusammenbringen von Tellurkalium mit Salzsäure.

Verbindungen des Tellurs mit andern Metallen. Besonders durch die Verbindungen des Tellurs mit den Alkalimetallen giebt sich eine grosse Aehnlichkeit desselben mit dem Selen zu erkennen. Tellurkalium und Tellurnatrium, die man durch Glühen der tellurigsuren Salze mit Kohle erhält, sind nämlich in Wasser mit dunkelrother Farbe löslich und zerfallen ebenso wie die entsprechenden Selenmetalle durch Luftberührung in Tellur und freies Alkali. Die Legirungen mit den Schwermetallen sind in Wasser unlöslich und von metallischem Ansehen; man kann hierher auch die drei oben erwähnten, noch am häufigsten vorkommenden Tellurerze rechnen, nämlich das Schrifterz,  $(\text{Au}, \text{Ag}) \text{Te}^2$ , zwei- und eingliedrig krystallisirend, von zinnweisser Farbe, das Blättererz,  $\text{Pb}, \text{Au}, \text{Te}, \text{S}$ , viergliedrig und bleigrau, und der Tetrydit,  $\text{Bi}^2 \text{Te}^3$ , worin ein Theil des Tellurs durch Schwefel ersetzt ist, in spaltbaren zinnweissen Halbzwelmalsechsfächern krystallisirend.

---



# Die organische Chemie

oder

## die organischen Verbindungen.

---

Die organische Chemie hat die organischen Verbindungen zu ihrem Gegenstande, d. h. diejenigen Verbindungen, welche sich im lebenden Organismus (der Pflanze und dem Thier) erzeugen oder aus diesen durch chemische Veränderung hervorgebracht werden können. Eine strenge Grenze zwischen anorganischen und organischen Verbindungen giebt es hiernach nicht; denn auch manche in der anorganischen Chemie bereits betrachtete Verbindung entsteht im Bereiche des Lebens, ebenso wie auch solche durch chemische Veränderung organischer Verbindungen gebildet werden. Auch von Seiten der Mischung lässt sich ein scharfes Unterscheidungsmerkmal nicht aufstellen; wenn es auch für die organischen Verbindungen charakteristisch ist, dass alle Kohlenstoff in mehr als einem Mischungsgewicht enthalten, so bleibt es nicht nur bei einigen Verbindungen mit 2, sondern auch bei mehreren mit mehr als 2 Mischungsgewichten Kohlenstoff zweifelhaft, ob man sie zu den organischen oder anorganischen Verbindungen zählen solle, und es ist dies auch der Grund, warum in neueren Zeiten von vielen Chemikern das Cyan und seine Verbindungen in das Gebiet der organischen Chemie aufgenommen wurden. So wenig es indess möglich ist, in chemischer Beziehung Metalle und Nichtmetalle streng von einander zu sondern, ebenso wenig wird es gelingen, eine Trennung der Verbindungen in anorganische und organische consequent durchzuführen, ohne gewaltsam das, was sich naturgemäss aneinanderschliesst, auseinander zu reissen. Es muss daher von vorn herein darauf aufmerksam gemacht werden, dass eine ziemliche Anzahl der im ersten Haupttheile als anorganisch betrachteten kohlenstoffhaltigen Verbindungen sich um nichts von einer organischen Verbindung unterscheidet, wie denn auch darauf schon S. 147 unten hingewiesen ist.

Alle organischen Verbindungen kann man in natürliche und künstliche abtheilen, oder in solche, welche in Pflanzen und Thieren gefunden werden, oder als natürliche Zersetzungsproducte jener vorkommen, und in solche, welche durch physikalische und chemische Einwirkungen nach menschlicher Willkür aus organischem oder anorganischem Material hervorgebracht werden können. Es hat die Unterscheidung dieses Gegensatzes nur den einzigen Werth, dass man alsdann als die alleinigen Bestandtheile der natürlichen

organischen Verbindungen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel angeben kann, während die künstlichen ausser diesen noch eine grosse Anzahl von Nichtmetallen und Metallen aufzunehmen vermögen. Manche natürliche Verbindung lässt sich auch künstlich hervorbringen; indess ist man bei der Erzeugung dieser letztern Klasse von Verbindungen hauptsächlich auf ursprünglich dem Pflanzen- oder Thierkörper entstammende Stoffe angewiesen, da es bis jetzt nur in wenigen Fällen gelungen ist, aus rein anorganischem Material organische Verbindungen künstlich hervorzubringen.

Die Pflanze ist es, in welcher die ursprüngliche Erzeugung der organischen Verbindungen aus anorganischem Material stattfindet, und welche auf diese Weise den Uebergang des Stoffes aus der anorganischen Natur in die Substanz des Thierkörpers vermittelt. Die Entwicklung der Pflanze geschieht aus dem Samen, welcher Kohlenhydrate, Fette, Proteinsubstanzen und anorganische Salze enthält; bei der Abhandlung dieser organischen Verbindungen soll von den dabei vorkommenden Umänderungen näher die Rede sein. Die Pflanze selbst nährt sich von den in der Atmosphäre und dem Erdboden vorkommenden anorganischen Stoffen und zwar von der Kohlensäure, dem Wasser und Ammoniak, welche ihr beide zuführen, und von den im Wasser aufgelösten Substanzen (Salzen und Oxyden), die sie aus dem Wasser (Algen) oder dem Boden aufnimmt. Aus der Kohlensäure erhält sie den Kohlenstoff, aus dem Wasser und Ammoniak den Wasserstoff, aus der Kohlensäure und dem Wasser den Sauerstoff; da sie aber zur Erzeugung ihrer Bestandtheile weniger von letzterm verbraucht, als in der aufgenommenen Kohlensäure und dem Wasser zusammen enthalten ist, so muss sie denselben theilweise der Atmosphäre zurückliefern. Den Stickstoff entnimmt die Pflanze dem Ammoniak und den Schwefel entweder den im Wasser gelösten schwefelsauren Salzen des Erdbodens, oder, was wahrscheinlicher ist, den löslichen Schwefelmetallen oder dem Schwefelwasserstoff, zu deren Entstehung jene die Veranlassung geben.

Die Nahrungsmittel des Thiers dagegen sind hauptsächlich Pflanzen oder pflanzenfressende Thiere, und nur in sehr untergeordneter Weise anorganische Substanzen, wie Kochsalz und im Wasser aufgelöste Stoffe. Man trifft die organischen Hauptbestandtheile des Thierkörpers, die Proteinsubstanzen, schon in der Pflanze fertig gebildet vor, aber die Hauptbestandtheile der Pflanze, die Kohlenhydrate, erleiden in den Wegen der thierischen Ernährung eine Umbildung, durch welche sie nach mehreren Zwischenproducten, wie Fett u. s. w., endlich Kohlensäure liefern, die durch den Athmungsprocess wieder der Atmosphäre zugeführt wird (vergl. auch S. 50, 80, 81). Die im Thierkörper sich vorfindenden anorganischen Substanzen entstammen zwar theilweise dem Wasser, grösstentheils aber den Pflanzen und erst durch deren Vermittelung dem Erdboden.

Sobald der Stoffwechsel, durch den sich in der Pflanze, wie im Thiere, die Lebensthätigkeit bekundet, ins Stocken geräth, tritt der Tod ein, die Stoffe folgen alsdann den anorganischen Verwandtschaftsgesetzen und gruppiren sich zu anorganischen Verbindungen. Den Anfang dieser Zersetzungen machen die complicirtesten unter den in der Pflanze und dem Thier vorkommenden organischen Verbindungen, die Proteinsubstanzen, unter Mitwirkung der Luft. Sie, die aus den fünf Grundstoffen der organischen Natur bestehen, zerfallen zunächst in einfacher gemischte Körper und übertragen gewissermaassen durch

einen Anstoss der Atome diese Zersetzung auf die damit in Berührung stehenden, einfacher gemischten und dadurch beständigeren Substanzen des Pflanzen- und Thierkörpers, die sich nun auch umsetzen (Gährung), selbst das Wasser mit in die Zersetzung hineinziehen (Fäulniss), und einfache organische Verbindungen, Kohlensäure und die charakteristischen wasserstoffreichen Producte der Fäulniss, Kohlen- und Schwefelwasserstoffgas und Ammoniak liefern. Geschieht die Zersetzung organischer Körper durch den Hinzutritt der Luft zu denjenigen Theilen, die ihr im lebenden Zustande abgesperrt sind, was gewöhnlich nach dem Aufhören der Fäulniss oder auch während derselben von aussen der Fall zu sein pflegt: so leitet sich der langsame Process der Verwesung ein, dessen Hauptproduct, die Humussubstanzen, eine stete Quelle der Kohlensäure und des Ammoniaks für den Erdboden, und damit eine der ersten Bedingungen der Entwicklung neuen Pflanzenlebens sind.

Eine andere wichtige Ursache der Veränderung in der Mischung der organischen Körper ist die Steigerung der Temperatur. Ist dabei die Luft abgeschlossen (trockne Destillation), so zeigen sich ähnliche Erscheinungen wie bei der Gährung und Fäulniss. Zusammengesetztere Verbindungen zerfallen in einfachere, es entstehen ebenso wie dort Kohlensäure und zusammengesetzte Wasserstoffgase (Ammoniak), nicht sowohl auf Kosten des schon bei niedrigerer Temperatur verdampften Wassers, als auf Kosten der organischen Substanz, bis endlich lebhaftere Glühhitze und Mitwirkung der ausgeschiedenen Kohle das Zerfallen der genannten Producte in Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff zur Folge hat. Unter beschränktem Luftzutritt addiren sich Verbrennungsproducte den Producten der trocknen Destillation hinzu, welche wiederum bei völlig ungehinderter vollkommener Luftberührung (Verbrennung) zur Entstehung von Kohlensäure, Wasser und Stickstoff (schweflige Säure) Gelegenheit bieten.

Fäulniss und trockne Destillation, Verwesung und Verbrennung sind daher analoge Processe, und zwar jene Reductions-, diese Oxydationsprocesse, durch welche organische Körper complicirter Mischung durch einfacher gemischte Zwischenglieder sich endlich bis zu anorganischen Verbindungen umbilden, welche von Neuem den Kreislauf des pflanzlichen und dann des thierischen Lebens unterhalten können.

Die unter Mitwirkung des Lebensprocesses erzeugten organischen Verbindungen, sowie die organischen Producte der Fäulniss (Gährung), trocknen Destillation und Verwesung lassen sich durch Behandlung mit chemischen Agenzien in mannigfaltige künstliche organische Verbindungen umgestalten. Man unterwirft sie dem Einflusse des Sauerstoffs (Luft, verdichtet durch Platinmohr, Salpetersäure, unterchlorigsaures Alkali, Chromsäure oder zweifachchromsaures Kali mit Schwefelsäure, Superoxyde ohne oder mit Schwefelsäure, Elektrolyse der wässrigen Auflösung), der Salzbildner (Chlor, Brom, Jod, Cyan), des Schwefels (Schwefelalkalimetall), des Wasserstoffs (Schwefelwasserstoff, Elektrolyse, Zink und verdünnte Säuren), der Metalle (Kalium und Verbindungen desselben mit andern Metallen), der Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure), der Basen (Ammoniak, Alkalien), des Wassers, in der Kälte oder bei erhöhter Temperatur. Auch bei diesen, durch die genannten Agenzien ausgeübten Wirkungen erfolgt meistens Bildung anorganischer Verbindungen auf Kosten complicirter organischer

Substanzen, wovon alsdann die Erzeugung einfacher gemischter organischer Körper gewöhnlich die Folge ist.

Die physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen (natürlichen und künstlichen) lassen sich kurz in folgende Punkte zusammenfassen. Bei der Luftwärme erscheinen sie in allen drei Aggregatzuständen; die meisten sind fest, viele flüssig und nur sehr wenige luftartig, aber keine ist ein permanentes Gas. Von den festen besitzen einige wenige natürliche eine ihre organische Abstammung verrathende Gestalt und Structur, viele sind krystallisirbar in denselben Formen, welche anorganische Körper annehmen, oder krystallinisch und mit Spaltbarkeit versehen, noch andere sind amorph und kommen auch in den Formen amorpher anorganischer Körper vor. Hinsichtlich der Härte fester organischer Verbindungen lässt sich sagen, dass sie vom weichen Zustande an alle Grade der Härte bis zu einer Mittelhärte aufweisen, die der einer grossen Zahl anorganischer Verbindungen bedeutend nachsteht. Die flüssigen organischen Verbindungen sind entweder zähflüssig oder dünnflüssig. Die meisten organischen Verbindungen sind farblos, aber es giebt auch eine nicht geringe Anzahl, die eine charakteristische Farbe haben. Durch das Verhalten gegen Wärme unterscheidet man schmelzbare und unschmelzbare, flüchtige und nichtflüchtige organische Verbindungen; man bezeichnet sie indessen nur mit diesen Ausdrücken, wenn sie durch die Aggregatzustandsveränderung nicht zugleich chemisch verändert werden. Das specifische Gewicht organischer Verbindungen ist im Allgemeinen, mit dem anorganischer Körper verglichen, ein geringes zu nennen; auf Wasser bezogen liegt es zwischen 0,6 und 3,0. Hinsichtlich der Wirkung auf den Geruchs- und Geschmackssinn giebt es riechende und schmeckende, geruch- und geschmacklose organische Substanzen.

Ihren chemischen Eigenschaften nach sind die organischen Verbindungen sehr verschieden. Einige wenige verbinden sich ohne Zersetzung direct mit dem Sauerstoffe und den Salzbildnern; sie sind mit den nichtmetallischen und metallischen Radicalen der anorganischen Verbindungen zu vergleichen. Viele reagiren sauer und geben ihren Charakter als Säuren auch dadurch zu erkennen, dass sie mit anorganischen Basen zu grösstentheils krystallisirbaren Salzen sich verbinden lassen; noch andere reagiren basisch und verbinden sich mit anorganischen Säuren zu ebenfalls krystallisirbaren Salzen; eine grosse Anzahl aber ist indifferent, d. h. lässt sich entweder gar nicht mit andern Körpern verbinden, oder vereinigt sich bald mit Säuren, bald mit Basen, wie das Wasser auch mit allen Klassen anorganischer Körper Verbindungen eingehen kann. Die als Radicale sich erweisenden organischen Verbindungen, die sich mit den zusammengesetzten anorganischen Radicalen Ammonium, Cyan, Rhodan, den Platin- und Palladiumradicalen u. s. w. vergleichen lassen, sind bisweilen auch in sauren, basischen oder indifferenten organischen Verbindungen als vorhanden anzunehmen, einmal, wenn man im Stande ist, durch chemische Zersetzung sie daraus isolirt darzustellen und durch Synthese die Verbindung wieder zu erzeugen, was indessen in den wenigsten Fällen möglich ist; dann aber auch, wenn man sie nur, ohne sie zu isoliren, aus einer Verbindung in die andere versetzen kann. Die organischen Verbindungen sind daher durch den Kohlenstoffgehalt und meistens die Zusammengesetztheit ihrer Radicale von den anorganischen Verbindungen verschieden, in welchen letztern die Radicale Cyan, Mellan, Rhodan u. s. w. Uebergänge zu den organischen Radicalen

bilden. Die meisten derselben bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, aber auch der Kohlenstoff allein kommt bisweilen als Radical vor, wodurch wiederum ein Uebergang zu den einfachen Radicalen der anorganischen Verbindungen vermittelt ist. Durch chemische Behandlung lässt sich mitunter die Mischung eines Radicals durch Substitution und Abscheidung oder Hinzufügung eines Stoffes abändern und auf diese Weise ein abgeleitetes Radical hervorbringen; bisweilen vereinigen sich auch mehrere organische Radicale zu einem einzigen, sogenannten gepaarten Radicale. Letzteres Verhältniss, die Paarung, zeigt sich oft auch zwischen zwei organischen Verbindungen, oder zwischen einer organischen und einer anorganischen Verbindung, gewöhnlich einer indifferenten organischen oder anorganischen Verbindung und einer organischen Säure oder Basis, oder auch zwischen einer indifferenten organischen Verbindung und einer anorganischen Säure. Die in einer solchen gepaarten Verbindung enthaltene indifferente Substanz pflegt man den Paarling zu nennen. Wahrscheinlich sind alle zusammengesetzteren organischen Verbindungen gepaarte, ohne dass es jedoch für jetzt möglich ist, die Art der Paarung genauer anzugeben.

Unter den organischen Verbindungen kommen isomerische, metamerische und polymerische Körper (s. S. 42) sehr häufig vor. Zwei organische Radicale, welche mit denselben Stoffen verbunden zwei Reihen von Körpern liefern, die in ihrer chemischen Zusammensetzung eine Analogie darbieten, bilden homologe Reihen oder sind Homologe; manche physikalische oder chemische Eigenschaften stehen alsdann ebenfalls in einer bestimmten Beziehung zu einander, so dass die Bekantschaft mit denselben bei einer Reihe auf die der homologen Reihe schliessen lässt.

Die quantitative Trennung der verschiedenen in einem organischen Körper vorhandenen organischen Verbindungen geschieht theils durch verschiedene Auflösungsmittel, theils dadurch, dass man sie durch zugesetzte Reagenzien in unauflöseliche Verbindungen zu bringen sucht, ist aber bis jetzt noch von der Genauigkeit und Sicherheit, mit der die Analyse anorganischer Gemenge ausgeführt wird, weit entfernt. Dagegen gelingt es eher, wenn man von einer quantitativen Abscheidung absieht, eine in einem organischen Körper vorkommende Verbindung rein darzustellen und sie in diesem Zustande einer quantitativen Analyse auf ihre Elementarbestandtheile — einer Elementaranalyse — zu unterwerfen, welche letztere mit einem hohen Grade von Genauigkeit ausführbar ist.

Der quantitativen Analyse lässt man eine qualitative auf die Elementarbestandtheile vorausgehen. Verkohlung beim Glühen deutet auf das Vorhandensein von Kohlenstoff; Verbrennung mit Flamme auf das des Wasserstoffs; Erhitzen mit Kalihydrat, nachdem man sich zuvor von der Abwesenheit des Ammoniaks überzeugt hatte, durch Ammoniakentwicklung auf das des Stickstoffs und Schmelzen mit Alkali und Salpeter, Auflösen der weissen Masse in Wasser, Uebersättigen mit Salzsäure und Zufügen von Chlorbaryum durch einen weissen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde auf das des Schwefels. Vollständiges Verbrennen einer Probe der organischen Verbindung im Platin- oder Porzellantiegel, wenn nöthig unter Zuleiten von Sauerstoffgas, entscheidet, ob Aschenbestandtheile darin vorhanden sind oder nicht; die Aschenanalyse ist eine Aufgabe der anorganisch-analytischen Chemie.

Viele organische Verbindungen enthalten eine gewisse Menge austreibbaren Wassers; man hat daher zuerst eine abgewogene Quantität gehörig

getrockneten Materials einer höhern Temperatur (im Wasserbade u. s. w.) auszusetzen und den Gewichtsverlust zu bestimmen.

Dann schreitet man zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts dadurch, dass man in einem Glasrohre von schwer-schmelzbarem Glase eine abgewogene Menge der organischen Verbindung mit reinem trockenem Kupferoxyd mengt, durch Auspumpen der feuchten und Einströmenlassen von trockner Luft jede Spur von Wasserdampf beseitigt, und dann nach und nach und zuletzt, wenn es nöthig ist, unter Durchleiten von trockenem Sauerstoffgas so glüht, dass aller Wasserstoff in Wasser, aller Kohlenstoff in Kohlensäure verwandelt wird, welche beiden Verbrennungsproducte man jenes in einem mit neutralem, wasserfreiem Chlorcalcium gefüllten und abgewogenen Rohre, dieses in einem mit Kalilauge (von spec. Gew. 1,25) gefüllten und ebenfalls abgewogenen Rohre auffängt. Der Gewichtsüberschuss der beiden Apparate giebt alsdann die Menge des Wassers und der Kohlensäure, woraus sich der Wasserstoff und Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz berechnen lässt. Der Gewichtsverlust an dem zur Analyse benutzten Quantum wird als Sauerstoff angesehen.

Bei stickstoffhaltigen Körpern wird der Stickstoffgehalt durch eine besondere Untersuchung ermittelt. Man glüht nämlich die zur Analyse abgewogene Quantität mit einem innigen Gemenge von Kalk und Natronhydrat in einem Glasrohre, bis der Inhalt weiss geworden ist, und fängt das sich erzeugende Ammoniak in einem mit verdünnter Salzsäure gefüllten Absorptionsapparate auf. Den gewonnenen Salmiak mengt man mit Platinchlorid, dampft im Wasserbade ab, versetzt mit einer Mischung von Aether und Alkohol, wodurch man das überschüssige Platinchlorid auszieht, und glüht den zurückbleibenden Platinsalmiak, worauf man nach der Menge des Platins den Stickstoff berechnet (1 Mischungsgewicht Platin = 2 Mischungsgewichten Stickstoff). Manche stickstoffhaltige Körper (gepaarte Salpetersäureverbindungen) liefern auf die angegebene Weise nicht den ganzen Stickstoffgehalt, man muss daher die directe Stickstoffbestimmung anwenden. Man bringt zu diesem Ende in das Verbrennungsrohr hinten doppelt kohlen-saures Natron, davor Kupferoxyd, dann die mit Kupferoxyd gemengte Substanz, abermals Kupferoxyd und zuletzt reine Kupferdrehspane (um die Entstehung von Stickstoffoxyd zu vermeiden), erhitzt gelinde das hintere Ende, treibt durch die entweichenden Wasserdämpfe und Kohlensäure die Luft völlig aus, und erkennt an der vollständigen Absorption des Gases durch etwas in einem Probirglase vorgelegte Kalilauge, dass es geschehen ist. Dann bringt man einen graduirten Cylinder mit Quecksilber in die Quecksilberwanne, in den man eine Portion Kalilauge hat aufsteigen lassen, und sammelt in diesem das durch das Glühen des mittlern Theils der Röhre entwickelte Gasgemenge, welches bis auf den Stickstoff absorbiert wird, den man dem Raume nach misst und daraus mit Berücksichtigung aller Correctionen dem Gewichte nach berechnet.

Da die meisten organischen Verbindungen ein Quantum unaustreibbaren Wassers (Hydratwassers) enthalten, das sich dem bei der Verbrennung erzeugten hinzuaddirt, so muss man eine Verbindung der organischen Substanz mit einer feuerbeständigen, leicht zu bestimmenden anorganischen Basis (Silberoxyd) oder einer anorganischen Säure (Salzsäure) darzustellen suchen, und jene Verbindung durch Verbrennung mit Kupferoxyd, diese durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxydul analysiren. Hat man auch die aufge-

nommene Menge Silberoxyd (durch Verbrennung der Verbindung und Wägen des zurückbleibenden Silbers), oder der Salzsäure (durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd und Wägen des Chlorsilbers) bestimmt, so erhält man durch Vergleichung der Resultate der ersten und letzten Verbrennung die Menge des chemisch gebundenen Wassers.

Die Aufstellung einer Formel ergibt sich zunächst aus der Bestimmung des Mischungsgewichts der organischen Substanz, das man als Summe findet, wenn man annimmt, dass in ihrer Verbindung mit Silberoxyd oder Salzsäure 1 Mischungsgewicht von beiden letztern enthalten sei. Aus den Resultaten der zweiten Elementaranalyse, die in Gewichtsprocenten ausgedrückt werden, erhält man aber eine chemische Formel, wenn man die Procente durch die entsprechenden Mischungsgewichte dividirt und die gewonnenen Quotienten in den kleinsten ganzen Zahlen ausdrückt. Sucht man durch Summirung der in der chemischen Formel enthaltenen Mischungsgewichte das Mischungsgewicht der organischen Substanz, so ist dies entweder ein Submultiplum, oder gleich, oder ein Multiplum des aus der Verbindung mit Silberoxyd oder Salzsäure abgeleiteten. Nur wenn es gleich ist, kann man darin eine Bestätigung der Richtigkeit der aufgestellten chemischen Formel finden, das Verhältniss des Submultiplums oder Multiplums zur Einheit ergibt aber im Gegenfalle, mit welcher Zahl die Glieder des Mischungsgewichts zu multipliciren oder dividiren sind, um das richtige Mischungsgewicht zu erhalten.

Viele indifferente organische Verbindungen lassen sich nicht mit einem anorganischen Körper verbinden, man kann daher nur aus ihrer Analyse eine empirische Formel ableiten, welche zwar das richtige Verhältniss der Mischungsgewichte ihrer Elementarbestandtheile angiebt, aber einmal über die Menge des etwa chemisch gebundenen Wassers und dann über die absolute Zahl der Mischungsgewichte im Unklaren lässt. Bisweilen kann man aus den Zersetzungen, welche jene Verbindung erleidet, auf die wahre Zahl ihrer Mischungsgewichte schliessen, und in diesem Falle stützt man darauf eine rationale Formel.

Das im Obigen angegebene Verfahren wendet man bei der Analyse solcher organischer Verbindungen an, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthalten. Etwas anders hat man zu verfahren, wenn Schwefel oder Salzbildner darin vorhanden sind.

Zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung schwefelhaltiger organischer Substanzen wendet man entweder chromsaures Bleioxydul an, das den Schwefel als Schwefelsäure bindet, oder man schaltet beim Verbrennen mit Kupferoxyd zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat einer Röhre mit Bleisuperoxyd ein, wodurch die etwa verflüchtigte schweflige Säure festgehalten wird. Durch Erhitzen einer besondern abgewogenen Menge mit Kalihydrat und Salpeter im Silbertiegel so lange bis die Masse weiss geworden, Auflösen im Wasser, Uebersättigen mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum bestimmt man die Menge des Schwefels aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde.

Chlorhaltige organische Körper verbrennt man mit chromsaurem Bleioxydul, und bestimmt durch eine zweite Analyse den Chlor- (Brom-, Jod-)gehalt, indem man eine abgewogene Menge Substanz mit Kalkerde innig gemengt in einer Glasröhre glüht, den Inhalt ausschüttet, mit Salpetersäure übersättigt, und durch salpetersaures Silberoxyd fällt. Aus dem Gewichte des

Chlor(Brom-, Jod-)silber berechnet man die Menge des Chlors (Broms, Jods.)

Bei flüchtigen organischen Verbindungen hat man an der Bestimmung des specifischen Gewichtes ihres Dampfes (vergl. S. 6) eine wichtige Controle für die Richtigkeit der Elementaranalyse. Es ist nämlich schon oben S. 40 angedeutet, wie bei chemischen Verbindungen gasförmiger Körper stets das Volum der Stoffe vor der Vereinigung in einem einfachen Zahlenverhältnisse steht mit dem Volum der entstandenen Verbindung. Da nun, wie S. 35 u. 36 gesagt ist, die Mischungsgewichte der Grundstoffe den specifischen Gewichten derselben in Gasform proportional sind, das specifische Gewicht des hypothetischen Kohlenstoffdampfes aber 0,83 ist (S. 80), so kann man das specifische Gewicht einer dampfförmigen organischen Verbindung aus der bekannten chemischen Formel berechnen, wenn man das Volum kennt, zu dem sich die darin enthaltenen Stoffe verdichtet haben. Die Erfahrung lehrt, dass man ein mit dem direct bestimmten specifischen Gewichte übereinstimmendes durch Rechnung erhält, wenn man die nach der chemischen Formel gezogene Summe der specifischen Gewichte der Bestandtheile durch 4 oder 2 dividirt, d. h. erfahrungsmässig ist bei allen dampfförmigen organischen Verbindungen das Volum aller darin vorhandenen luftartigen Bestandtheile auf 4 oder 2 Volume verdichtet. Man hat daher nur zuzusehen, ob man jene Summe durch 4 oder 2 dividiren muss, um das berechnete specifische Gewicht mit dem durch Wägung gefundenen in Uebereinstimmung zu bringen. Dies Verfahren kann mithin recht gut zur Controle der Richtigkeit einer empirischen Formel dienen, es entscheidet aber nicht darüber, ob dieselbe rationell ist, was erst der Untersuchung der Verbindungen und Zersetzungen der durch sie bezeichneten Substanz anheimfällt.

Die mangelhafte Bekanntschaft mit der eigentlichen (rationellen) Mischung eines grossen Theils der organischen Verbindungen macht es zur Zeit noch unmöglich, die letzteren in ein wissenschaftliches System zu ordnen, wesshalb auch von dem Versuche einer solchen Classification in Folgendem abgesehen, und die wichtigsten natürlichen und künstlichen organischen Verbindungen nach gewissen äussern und innern Merkmalen in einer Anzahl von Familien zusammengestellt sind.

## I. Die Proteinstoffe.

Die Proteinstoffe sind die theils festen, theils flüssigen Bestandtheile des sogenannten Protoplasmas, einer körnig-schleimigen Flüssigkeit, die im innern Umkreise einer jeden jungen, oder auch ältern, aber stets noch Säfte führenden Pflanzenzelle, besonders in der Umgebung des Zellenkerns, gefunden wird, sich in einer fortwährenden strömenden Bewegung befindet, aber nicht mit dem eigentlichen Zellsafte vermischt, in dem Lebensprocesse der Zelle eine sehr wichtige Rolle spielt, in lufthaltigen, saftleeren, saftleeren (abgestorbenen) Zellen aber verschwunden, oder in die Zellwand eingezogen ist.

Während die Proteinstoffe im Pflanzenkörper der Menge nach nur untergeordnet sind, finden sie sich theils aufgelöst, theils amorph, theils in organisirter Form in allen flüssigen und festen Theilen des Thierkörpers in völlig identischem oder weniger oder mehr verändertem Zustande und zwar in gröss-



ter Menge wieder, so dass anzunehmen ist, sie wären aus der Pflanze in das Thier oder aus einem Thier in das andere übergegangen, mit welcher Annahme auch der mit dem Gehalte an Proteinstoffen proportionale Nahrungswert vegetabilischer und animalischer Nahrungsmittel im Einklange steht.

Die Proteinstoffe kommen im Pflanzen-, wie im Thierkörper in zweierlei Zuständen vor, dem in Wasser löslichen und dem unlöslichen oder geronnenen; aus ersterem können sie entweder von selbst, oder durch den Einfluss der Wärme, des Alkohols und der concentrirten anorganischen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) in letzteren übergeführt werden.

Durch Verdunstung der wässrigen Auflösungen bei niedriger Temperatur gewinnt man die löslichen Proteinstoffe in Gestalt amorpher, glänzender, durchscheinender, farbloser Körper, die geruch- und geschmacklos, in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser leicht löslich sind. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol, anorganische Säuren, Gerbsäure, Kaliumeisencyanür und Metallsalze gefällt; der durch letztere hervorgebrachte Niederschlag, welcher eine Verbindung des Proteinstoffs mit Metalloxyd und eine der Säure des Salzes mit dem Proteinstoff enthält, giebt an Wasser letztere ab, während erstere ungelöst bleibt. Daher sind lösliche Proteinstoffe Gegengifte gegen Metallsalze.

Im geronnenen Zustande bilden die Proteinstoffe weisse, flockige, leichtere oder schwerere, gallertartige oder auch fadenziehende Massen, die nach dem Trocknen gelblich, durchscheinend, hart und spröde werden, in kaltem Wasser aber allmählig wieder anschwellen. Sie sind in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löslich in erwärmten Alkalien, und fällbar aus der Auflösung in verändertem Zustande durch Säuren, in concentrirten anorganischen Säuren schwellen sie allmählig an und lösen sich nach dem Auswaschen des Säureüberschusses vollständig. Beim Erwärmen färben sie sich mit concentrirter Salzsäure blau unter Auflösung, mit concentrirter Salpetersäure dunkelgelb, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul intensiv roth, mit Zuckerlösung und concentrirter Schwefelsäure rosenroth.

Die Mischung der Proteinstoffe, die bis jetzt noch nicht künstlich gebildet wurden, ist die complicirteste unter den natürlichen organischen Verbindungen. Sie enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, ausserdem kleine Mengen von Natron, Chlornatrium und phosphorsaurer Kalkerde, in welchen letzteren Substanzen namentlich der Unterschied derselben in ihrem löslichen und unlöslichen Zustande begründet zu sein scheint. Offenbar sind es mehrfach gepaarte Körper, was sich einmal nicht nur aus der grossen Anzahl ihrer Elementarbestandtheile, sondern auch aus der Leichtigkeit ergibt, mit der sie sich zersetzen und aus der Mannigfaltigkeit der Producte, die sie bei der Zersetzung liefern. Die ihnen zustehende Eigenschaft, die eigene Zersetzung auch auf andere, mit ihnen in Berührung kommende Körper zu übertragen, weist ihnen eine wichtige Rolle in der Oeconomie der Natur an, und lässt sie als wesentlich betheiligt bei allen Lebensprocessen erscheinen.

Proteinstoffe pflanzlichen Ursprungs sind: das Albumin, der Pflanzenleim, das Fibrin, das Casein, das Diastase, das Emulsin, das Myrosin und die Hefe. Im Thierkörper finden sich das Albumin, das Fibrin, das Casein, der Speichelfeststoff, der Bauchspeichelfeststoff, der Schleimstoff und die Hornsubstanz.

Das Pflanzenalbumin (Pflanzeiweiss) ist in den Pflanzensäften und ölhaltigen Samen enthalten, stimmt mit dem Thieralbumin in seinem Verhalten überein, und besitzt sowie dieses die Eigenschaft in kaltem Wasser eine schäumende und klebrige Auflösung zu bilden, die beim Erhitzen bis auf + 60 bis 70° C. das geronnene Albumin in Flocken absetzt. Man erhält es, wenn man Gemüsepflanzen, Rüben, Kartoffeln auspresst, oder zerschnitten mit schwefelsäurehaltigem Wasser digerirt, mit Alkali neutralisirt und die Flüssigkeit erhitzt, wobei es sich in Flocken abscheidet, die durch Behandlung mit Alkohol und Aether von fremdartigen Einnengungen befreit werden. Es enthält 53,4 Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff, 15,6 Stickstoff, 23,0 Sauerstoff und 0,9 Schwefel.

Der Pflanzenleim (Glutin, Gliadin) findet sich in den Samen der Cerealien mit dem Pflanzenfibrin zusammen, und ist im feuchten Zustande eine gelblichweisse, zähe und fadenziehende, klebrige Masse, die in Wasser unlöslich ist, sich aber in Essigsäure und kochendem Weingeist auflöst, und beim Erkalten des letztern zum Theil in Flocken abscheidet. Man gewinnt ihn am leichtesten aus Weizenmehl, wenn man dasselbe mit Wasser zum steifen Teig knetet, diesen in ein Tuch bindet, so lange unter Wasser knetet, als sich noch Stärke durch das Wasser ausspült, und das im Tuche Zurückgebliebene (Kleber) so oft mit Weingeist auskocht, als derselbe beim Verdunsten noch einen Rückstand lässt. Durch Abdestillation des Weingeists bleibt der Pflanzenleim zurück. Er besteht aus 53,6 Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff, 15,7 Stickstoff, 22,6 Sauerstoff und 1,0 Schwefel.

Das Pflanzenfibrin, das mit dem Thierfibrin Aehnlichkeit hat, bleibt beim Auskochen des Weizenklebers mit Alkohol zurück, und ist eine graulichweisse, elastische, in Wasser und kochendem Weingeist unlösliche, in verdünnten Alkalien leicht lösliche Masse, fällbar aus letzterer Auflösung durch Essigsäure, auch löslich in verdünnter Salzsäure, aus der es beim Neutralisiren mit Ammoniak niedergeschlagen wird. Es enthält 53,4 Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff, 15,6 Stickstoff, 22,8 Sauerstoff und 1,1 Schwefel.

Das Pflanzencasein (Legumin) ist ein Bestandtheil der Hülsenfrüchte und mit Albumin und Emulsin oder Myrosin gemengt ein Bestandtheil der ölhaltigen Samen, und kommt in seinem Verhalten mit dem Thiercasein überein. Es ist in Wasser auflöslich, wird durch Erhitzen nicht in Flocken zum Gerinnen gebracht, sondern nur an der Oberfläche in Gestalt einer dünnen, elastischen Haut, die sich beim Fortnehmen jedesmal erneuert, coagulirt aber in dicken Flocken, wenn man es mit der innern Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) erwärmt, und wird aus seiner wässrigen Auflösung durch Essig- oder Milchsäure niedergeschlagen, welcher Niederschlag sich in einem geringen Säureüberschusse oder in Alkalien auflöst, aus diesen Auflösungen durch Erwärmen mit Lab aber wieder hervorgebracht werden kann. Aus Hülsenfrüchten stellt man das Pflanzencasein dadurch dar, dass man sie in Wasser aufquellen lässt, dann mit Wasser zerreibt, und nach dem Abseihen der Hülsen und Absetzen der Stärke die Flüssigkeit mit sehr wenig Essigsäure versetzt, das entstehende Gerinnsel aber mit Wasser, Alkohol und Aether auswäscht. Aus süssen Mandeln gewinnt man es nach dem Auspressen des Oels und Ausziehen mit Aether durch Extrahiren mit kaltem Wasser, wodurch Albumin, Casein und Emulsin gelöst werden, Erhitzen der Auflösung, wodurch Albumin coagulirt, und Fällen des Caseins durch wenig Essigsäure. Es besteht aus 50,5 bis

50,8 Kohlenstoff, 6,8 bis 6,7 Wasserstoff, 18,0 bis 18,7 Stickstoff, 24,2 bis 23,5 Sauerstoff und 0,5 bis 0,3 Schwefel.

Das Diastas ist in der gekeimten Gerste (Malz) enthalten, aus dem man es durch Auspressen mit Wasser und Fällen durch Alkohol (unrein) abscheiden kann. Es bildet weisse Flocken, die in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich sind, aber weder durch Erhitzen, noch durch Säuren zum Gerinnen gebracht werden. Es zeichnet sich durch seine Eigenschaft aus, Umbildungen in andern, damit in Berührung kommenden organischen Körpern zu veranlassen, verwandelt z. B. Stärke bei  $+ 70^{\circ}$  C. sehr schnell in Dextrin und dieses in Krümelzucker, verliert aber diese Fähigkeit durch Aufkochen, und spielt bei der Keimung der Samen, bei welcher es sich aus den Proteinstoffen erzeugt, und bei der Anwendung des Malzes in der Bierbrauerei und Branntweinbrennerei eine Hauptrolle. Seine Mischung ist unbekannt.

Das Emulsin (Synaptas) und das Myrosin sind zwei noch sehr wenig gekannte stickstoffhaltige Körper, von denen jener in den süßen und bitteren Mandeln, dieser im schwarzen Senf vorkommt. Beide sind in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich, und besitzen ähnliche umbildende Eigenschaften, wie Diastas, die sich nur auf andere Körper äussern.

Die Hefe sind kleine bläschenartige Organismen, die wie die Pflanzenzellen aus einer stickstofffreien Zellwand (Cellulose) und einer wässrigen, Körnchen eines Proteinstoffs enthaltenden Füllung bestehen, sich in zucker- und proteinstoffhaltigen Pflanzensäften bei Luftberührung erzeugen und durch Knospenbildung vermehren, die umbildende Eigenschaft der vorigen drei Stoffe aber, nur auf andere Körper, in einem ausgezeichneten Grade besitzen. Am wirksamsten ist die bei der Gährung der Bierwürze sich erzeugende, aus verästelten Zellen bestehende Oberhefe, viel weniger die Unterhefe, die aus einzelnen Zellen besteht. Mechanisches Zerreiben zerstört die Gährung erregende, aber nicht die umbildende Eigenschaft gänzlich; unwirksam wird sie durch Austrocknen, Aufkochen und alles, was den Proteinhalt der Zellen bindet oder zersetzt. Die in Kali gelöste und durch Essigsäure gefällte Proteinsubstanz der Hefenzellen besteht aus 55,1 Kohlenstoff, 7,5 Wasserstoff, 14,0 Stickstoff und 23,4 Sauerstoff und Schwefel. Sie findet in der Weinbereitung, Brauerei, Branntweinbrennerei und Bäckerei Anwendung.

Das Thieralbumin (Eiweiss) kommt im Thierkörper in verschiedenen Modificationen, aber stets im löslichen Zustande vor, woran ein stets vorhandener, aber seiner Menge nach verschiedener Gehalt von Alkali und Salzen Schuld zu sein scheint. In grösster Menge findet es sich in den Eiern der Thiere, im Blute, dem Chylus und der Lymphe. Die hauptsächlichsten Varietäten desselben sind das Eieralbumin, das Blutalbumin und das Globulin, dem sich der rothe Farbstoff des Blutes, das Hämatin, durch sein Vorkommen eng anschliesst.

Eieralbumin bildet den Hauptbestandtheil des Weissen der Eier. Durch schnelles Behandeln mit Wasser kann man einen Theil des Alkalis und der Salze ausziehen, wodurch das Albumin seine Löslichkeit in Wasser einbüsst, durch Hinzufügung von Salzen aber wiedererlangt. Dasselbe geschieht, wenn man es genau mit Essigsäure neutralisirt und dann mit vielem Wasser verdünnt, wodurch es sich niederschlägt. In Wasser zerrührt, filtrirt, unter  $+ 50^{\circ}$  C. abgedampft, und die glänzende, gelbliche durchsichtige Masse nach dem Pulvern mit Alkohol und Aether behandelt, wird es rein erhalten. Es ist

in alkali- und salzfreiem Zustande kaum, im alkali- und salzhaltigen aber leicht in Wasser löslich, reagirt alkalisch, fängt bei  $+ 60^{\circ}$  C. an durch Gerinnung sich zu trüben und scheidet sich bei  $+ 75^{\circ}$  C. in Flocken ab, später aber, wenn die Auflösung sehr verdünnt ist. Es entwickelt sich beim Gerinnen etwas Schwefelwasserstoff. Weingeist fällt es in dem in Wasser löslichen, Alkohol aber im coagulirten Zustande; es wird ferner coagulirt durch Kreosot, durch Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, auch durch Erwärmen mit Alkalien, im letztern Falle jedoch unter Auflösung, aus der es durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt werden kann. Phosphorsäure und organische Säuren bringen es nicht zum Gerinnen, lösen aber das Geronnene auf. Es enthält 53,4 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 15,6 Stickstoff, 22,4 Sauerstoff und 1,6 Schwefel. Man gebraucht es als geniessbares Bindemittel in der Kochkunst und Kuchenbäckerei, zum Klären, Appretiren, Grundiren der Blattvergoldung bei Buchbinderarbeiten, mit Kalk gemengt als schnell erhärtenden Kitt.

Blutalbumin wird auf dieselbe Weise wie das Eieralbumin aus dem Blutwasser erhalten. Es verhält sich wie das Eieralbumin, entwickelt aber beim Gerinnen keinen Schwefelwasserstoff, und enthält 53,0 Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff, 15,6 Stickstoff, 23,1 Sauerstoff und 1,2 Schwefel.

Globulin bildet mit etwas Hämatin den zähflüssigen Inhalt der von einer dünnen Haut umschlossenen kreisförmig- oder elliptisch- scheinbaren Blutkörperchen. Es ist darin im ungeronnenen Zustande vorhanden, lässt sich aber in demselben vom Hämatin nicht trennen. In salzhaltigen Lösungen ist es unauflöslich, in reinem Wasser aber auflöslich; daher lösen sich auch die Blutkörperchen in dem salzhaltigen Blutwasser oder in Glaubersalzlösung nicht auf, werden aber durch Aufsaugung von reinem Wasser zum Platzen gebracht, wodurch sich dann ihr Inhalt mit Hinterlassung der Häute im Wasser mit braunrother Farbe auflöst. Diese Globulin und Hämatin enthaltende Auflösung kann unter  $+ 50^{\circ}$  C. eingetrocknet werden und bleibt dann in Wasser noch löslich, beim Erhitzen bis zu  $+ 66^{\circ}$  C. bildet sie aber ein dunkelrothbraunes, beim Trocknen schwarz werdendes Coagulum. Durch Auskochen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zieht man das Hämatin aus und erhält so das geronnene Globulin als graulichweisse, wie geronnenes Albumin sich verhaltende Masse. Das hämatinhaltige Globulin hat die Eigenthümlichkeit, in wässriger Auflösung durch Stehen an der Luft und im Lichte pfirsichblüthroth gefärbte mikroskopische Krystalle zu geben, die in concentrirter Kalilösung unlöslich, in Essigsäure, Ammoniak und Wasser leicht löslich und durch Erhitzen gerinnbar sind. Dem Globulin in vieler Beziehung ähnlich ist der albuminartige Körper der Krystalllinse des Auges, welcher sich in wässriger Auflösung zwischen den concentrischen Häuten derselben findet. Beim Erhitzen gerinnt er in Gestalt einer weissen körnigen Masse, wesshalb auch die Krystalllinse (z. B. eines Fisches) beim Kochen milchweiss undurchsichtig wird. Das Globulin besteht aus 54,3 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 16,5 Stickstoff, 21,0 Sauerstoff und 1,2 Schwefel.

Hämatin kann man ebensowenig wie Globulin in seinem natürlichen Zustande isolirt gewinnen. Verändert erhält man es aus der mit Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung (s. oben) durch Neutralisiren mit kohlensaurem Ammoniak, Abfiltriren des schwefelsauren Ammoniaks und Abdestilliren des Alkohols, wodurch es als schwarzbraune, glänzende feste Masse zurückbleibt, die zerrieben mit Wasser, Alkohol und Aether ausgekocht wird, worin sie un-

löslich ist. Ebenso ist sie in Salzsäure unlöslich, aber mit rother Farbe löslich in Alkalien und in alkali- oder säurehaltigem Alkohol. Durch concentrirte Schwefelsäure wird ihr der Eisengehalt ohne Farbenveränderung entzogen, ebenso durch Chlor, durch welches sie in eine weisse, flockige, chlorige Säure enthaltende Verbindung verwandelt wird. Das auf obige Weise dargestellte Hämatin enthält 64,9 Kohlenstoff, 5,8 Wasserstoff, 10,5 Stickstoff, 12,7 Sauerstoff und 6,6 Eisen. Es ist möglich, dass letzteres als Eisenoxyd darin vorkommt.

Das Thierfibrin (Faserstoff) ist im ungeronnenen Zustande ein Bestandtheil des im lebenden Thiere enthaltenen Blutes, des Chylus und der Lymphe; im geronnenen bildet es die Muskelfasern. Man unterscheidet daher die beiden Arten desselben: Blutfibrin und Fleischfibrin.

Blutfibrin kommt im ungeronnenen Zustande im Blute, Chylus und der Lymphe vor, gerinnt aber sehr bald, wenn diese Flüssigkeiten aus dem lebenden Organismus genommen werden. Man kann es daher nur im geronnenen Zustande untersuchen. Am leichtesten erhält man es aus frisch gelassenem Blute, durch Schlagen mit einem Besen, an den es sich als fadenziehende, elastische, graulichweisse Masse absetzt, die durch Kneten mit Wasser, und Behandeln mit Alkohol und Aether gereinigt wird. Aus venösem Blute dargestelltes Fibrin löst sich im frischen Zustande bei  $+ 30$  bis  $40^{\circ}$  C. in Salzlösungen, besonders in Salpeterlösung, nicht aber aus arteriellem Blute abgesehenes, oder solches, das einige Zeit der Luft ausgesetzt war, wobei es unter Verschluckung von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure sich verändert. Die Lösung des Blutfibrins in Salpeterwasser gerinnt beim Erhitzen und beim Versetzen mit Essigsäure. Es löst sich ferner in Essigsäure und Alkalien, und schwillt in Wasser, das mit einer Spur ( $\frac{1}{10}$  pct.) Salzsäure versetzt ist, gallertartig auf, ohne sich zu lösen. Nach dem Kochen mit Wasser verhält es sich wie geronnenes Blutalbumin. Seine Mischung ist 52,6 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 17,4 Stickstoff, 21,8 Sauerstoff und 1,2 Schwefel.

Fleischfibrin bildet das Muskelfleisch in Gestalt sehr feiner, quergezuntelter Fäden, die zu Bündeln vereinigt und von Zellgewebescheiden umschlossen sind. Man stellt es aus möglichst magerem Fleische dadurch dar, dass man dasselbe sehr fein hackt, so lange mit Wasser anrührt und auspresst, als die ablaufende Bräthe beim Kochen sich trübt, den Rückstand mit Wasser übergiesst, das  $\frac{1}{10}$  pct. Salzsäure enthält und dadurch das Fleischfibrin löst, die Lösung filtrirt und mit Ammoniak neutralisirt. Der sich aussondernde weisse, gallertartige Brei wird mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Es bildet nun eine weisse elastische Masse, die sich in Salpeterwasser nicht löst, in Alkalien und Kalkwasser aber löslich ist, und beim Aufkochen der letztern Lösung sich als Gerinnsel ausscheidet. Besonders charakteristisch ist seine Löslichkeit in Wasser mit  $\frac{1}{10}$  pct. Salzsäure, wiewohl nicht alles Fleischfibrin dadurch vollständig gelöst werden kann. Alkalische Salze fällen es aus der sauren Lösung. Es besteht aus 54,8 Kohlenstoff, 7,3 Wasserstoff, 16,2 Stickstoff, 20,6 Sauerstoff und 1,1 Schwefel.

Das Thiercasein (Käsestoff) ist ein Bestandtheil der Milch aller Säugethiere und der Fleischflüssigkeit. Es findet sich darin im ungeronnenen Zustande verbunden mit Natron und phosphorsaurer Kalk- und Bittererde, ist aber auch, wie die übrigen Proteinstoffe der Gerinnung fähig. Man stellt es aus abgerahmter Milch alkalifrei dadurch dar, dass man dieselbe durch Salz-

säure zum Gerinnen bringt, das Coagulum mit salzsäurehaltigem Wasser auswäscht, auspresst, durch Digestion bei gelinder Wärme im Wasser auflöst, durch Filtration Fett absondert, genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt und den Caseinniederschlag mit Aether völlig von Fett befreit. Das Casein ist im frischen Zustande eine weisse, zusammenklumpende Masse, getrocknet wird es hart, gelblich und durchscheinend. Es ist in Wasser kaum löslich, aber leicht löslich, wenn dasselbe etwas Alkali oder Säure enthält, durch eine grössere Säuremenge wird es in Verbindung mit der Säure niedergeschlagen, beim Auswaschen mit Wasser, wodurch der Säureüberschuss entfernt wird, löst es sich aber wieder auf. Aus alkalischen Lösungen kann man das Casein durch Neutralisiren mit Säuren, aus sauren durch Neutralisation mit Alkalien fällen. Die Caseinlösungen coaguliren nicht beim Erhitzen, aber beim Abdampfen derselben in Berührung mit Luft scheidet sich verändertes Casein als dünne elastische Haut an der Oberfläche aus. Durch Erwärmen mit Lab werden sowohl die alkalischen, als sauren Lösungen des Caseins in compacten Flocken coagulirt; das geronnene Casein stimmt in seinen chemischen Eigenschaften mit dem Albumin überein. Die Mischung des Caseins ist 53,6 Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff, 15,7 Stickstoff, 22,6 Sauerstoff und 1,0 Schwefel.

Den animalischen Proteinstoffen schliessen sich einige Körper grösstentheils noch unbekannter Mischung an, die sich aber etwa ebenso dazu verhalten, wie das Diastas zu den pflanzlichen Proteinstoffen, und sich auch wie dieses durch umbildende Kraft auszeichnen. Es sind dies der Speichelstoff, der Bauchspeichelstoff, das Pepsin und der Schleimstoff.

Der Speichelstoff (Ptyalin) macht einen Bestandtheil des von den Speicheldrüsen ergossenen und mit dem Schleim der Mundhöhle vermischten Speichels aus, der schwach alkalisch reagirt und nur etwa 1 pct. fester Stoffe enthält. Der Speichelstoff ist in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich, gerinnt nicht durch Erhitzung, und wird weder von Säuren, noch von Salzen gefällt. Seine wichtigste Eigenschaft ist die, bei einem höhern Wärmegrade Stärke in Dextrin und Krümelzucker zu verwandeln.

Der Bauchspeichelstoff ist in dem von der Bauchspeicheldrüse (Pankreas) in den Zwölffingerdarm ergossenen pankreatischen Saft enthalten. Letzterer ist farblos, klar, alkalisch reagirend und enthält etwa  $1\frac{1}{2}$  pct. fester Stoffe. Der in ihm vorkommende eigenthümliche Stoff, welcher die umbildende Wirkung auf Stärke in noch höherem Grade ausübt, als der Speichelstoff, gerinnt unvollkommen durch Erhitzung, wird auch von Alkohol gefällt, aber nachher von Wasser wieder aufgelöst.

Das Pepsin ist ein Bestandtheil des von der Magenschleimhaut ausgesonderten Magensaftes, der auch nur etwa  $1\frac{1}{2}$  pct. fester Stoffe, nämlich ausser Pepsin, Schleim, Salze; hauptsächlich Kochsalz, freie Milch- und bisweilen auch Salzsäure enthält. Das Gemenge von Pepsin und freier Säure äussert energisch eine auflösende Wirkung auf Fleisch und selbst geronnenes Albumin, die aber durch Alkohol, welcher das Pepsin fällt und Aufkochen zerstört wird. Durch die stets sich erneuernde Schleimhaut werden die Magenhände vor dem Angriff durch den Magensaft geschützt.

Der Schleimstoff ist im Thierschleim enthalten, der von der die innere Körperoberfläche überziehenden Schleimhaut ausgesondert wird und eine fadenziehende Flüssigkeit ist, die aus Schleimstoff, abgestossenen Zellen der Oberhaut

(Epithelium) der Schleimhaut und Salzen besteht. Der Schleimstoff scheint in Wasser nur aufgequollen zu sein, wird nicht durch Erhitzung coagulirt, wohl aber durch Alkohol und Essigsäure gefällt und besitzt in gewissen Fällen ebenfalls die Eigenschaft, mit ihm in Berührung kommende organische Körper zu zersetzen. Er besteht aus 52,1 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 12,5 Stickstoff, und 28,4 Sauerstoff.

Die Hornsubstanz, aus der die äussere Oberhaut (Epidermis), das Horn, die Nägel, Klauen, Stacheln, Schilder und Schuppen, die Haare und Federn, das Schildpatt, Fischbein, die Seide und der Badeschwamm bestehen, ist ein organisirtes, aus Zellen zusammengesetztes Gebilde, das sich meist durch hohen Schwefelgehalt auszeichnet, den Proteinstoffen nahe steht, aber vielleicht eine mehrfach gepaarte Verbindung ist, deren Paarlinge man zur Zeit noch nicht kennt. Der chemische Charakter der Hornsubstanz besteht in der Unlöslichkeit in Alkohol, Aether, kaltem und siedendem Wasser, in welchem letztern sie nur erweicht, in dem Gelbwerden durch Salpetersäure, im Aufweichen in Kalilauge, worauf sie durch Zucker und Schwefelsäure roth wird, in der Löslichkeit in concentrirten anorganischen Säuren unter Zersetzung, in siedender Kalilauge meist unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Schwefelkalium, aus welcher letztern Lösung Essigsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung meist flockige fibrinähnliche, aber sauerstoffreichere Körper fällt.

Die Epidermis besteht aus 51,0 Kohlenstoff, 6,8 Wasserstoff, 17,2 Stickstoff, 24,3 Sauerstoff und 0,7 Schwefel und giebt nur wenig Asche.

Horn enthält 50,7 Kohlenstoff, 6,7 Wasserstoff, 17,3 Stickstoff, 21,9 Sauerstoff und 3,4 Schwefel. Es liefert auch nur wenig Asche.

Haare bestehen aus 50,5 Kohlenstoff, 6,3 Wasserstoff, 17,2 Stickstoff, 21,0 Sauerstoff und 5,0 Schwefel. In ihrer Asche finden sich phosphorsaure Kalkerde und kleine Mengen anderer Salze, auch eine Spur Eisenoxyd. Sie enthalten Mangarinsäure und verseifbares Fett; die Ursache ihrer verschiedenen Färbung kennt man aber nicht. Der sogenannte Schweiss der Schafwolle, der sich in feinerer Wolle in grösserer Menge, als in gröberer findet, besteht aus einer Kali- und Kalkseife, unverseifbarem Fett, einem riechenden Stoffe und einigen Salzen.

Federn enthalten 52,5 Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff, 17,7 Stickstoff, 22,7 Sauerstoff und Schwefel, in der Fahne aber 3 bis 5 pct. Asche, die hauptsächlich aus phosphorsaurer Kalkerde, phosphorsaurem Natron und Kieselsäure besteht.

Schildpatt besteht aus 54,2 Kohlenstoff, 6,4 Wasserstoff, 14,7 Stickstoff, 21,5 Sauerstoff und 3,2 Schwefel, giebt wenig Asche und entwickelt beim Auflösen in siedender Aetzlauge kein Ammoniak.

Fischbein enthält 51,6 Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff, 15,9 Stickstoff, 22,0 Sauerstoff und 3,9 Schwefel und wenig Asche, seine Lösung in siedender Kalilauge wird durch Essigsäure nicht gefällt.

Die rohe Seide (Bast) besteht aus einem 53 pct. betragenden Kern, der eigentlichen Seidenfaser (Fibroin), der von dem sogenannten Gummi eingehüllt wird, einem Gemenge von 25 pct. Thieralbumin, 20 pct. nicht gelatinirendem Thierleim, 2 pct. Wachs, Fett und Harz (harzartigem Farbstoff). Die Seidenfaser enthält 49,0 Kohlenstoff, 6,5 Wasserstoff, 17,5 Stickstoff und 27,0 Sauer-

stoff und wenig Asche, löst sich in heisser Aetzlauge ohne Zersetzung und wird durch Milchsäure unverändert wieder gefällt.

Badeschwamm kommt im Allgemeinen in der Mischung der Seidenfaser nahe, enthält aber Jod, Schwefel und viel Asche, er löst sich in alkalischen Laugen unter Ammoniakentwicklung, wird aber von Essigsäure nicht gefällt.

Horngebilde bleicht man mit schwefliger Säure; die schwefelhaltigen kann man durch Metallpräparate, welche schwarze Schwefelmetalle geben, braun oder schwarz färben, z. B. durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd, Bleioxydul-Kali u. s. w.

Die Theile des thierischen Körpers, in welchen die vorzüglichsten der in Vorstehendem beschriebenen animalischen Proteinstoffe vorkommen, sind das Blut, die Milch und das Fleisch.

Das Blut (der höheren Thiere) ist eine heller (arterielles) oder dunkler (venöses) roth gefärbte Emulsion von schwachem, eigenthümlichem Geruche, fadem, etwas salzigem Geschmacke und dem specifischen Gewichte 1,05. Es enthält etwa 80,1 Wasser, 10,1 Globulin, 7,8 Albumin, 0,5 Hämatin, 0,2 Fibrin, 0,3 Fett (Cholesterin), 1,0 Extractivstoffe und Salze. Zu den Extractivstoffen sind theils unbestimmte Materien, theils Harnstoff im Menschen-, und Hippursäure im Ochsenblute zu rechnen; unter den Salzen sind vorzüglich Kochsalz und phosphorsaures Natron im Blute der Fleischfresser, und letzteres und kohlen-saures Natron im Blute der Pflanzenfresser zu nennen. Diese beiden Salze sind auch die Ursache der alkalischen Reaction des Blutes. Bei mikroskopischer Betrachtung erscheint das Blut als eine klare Auflösung, in welcher die rothen Blutkörperchen, farblose Chylus- und Lymphkörperchen und kleinere Fetttröpfchen schwimmen. Den Inhalt der von einer dünnen Membran umschlossenen Blutkörperchen bilden unter den oben aufgeführten Blutbestandtheilen das Globulin und Hämatin, so wie etwas Fett und Salze, unter denen phosphorsaures Kali und Chlorkalium vorherrschen; es ist schon beim Globulin bemerkt worden, dass die Blutkörperchen durch den Salzgehalt der umgebenden Flüssigkeit am Anschwellen und Aufplatzen gehindert werden. Die Blutflüssigkeit enthält ausser den genannten darin suspendirten Stoffen das Albumin, Fibrin, die Extractivstoffe und Salze, auch einen Theil des Fetts als alkalische Seife und dadurch das Cholesterin in Auflösung. Bald nach dem Ausfliessen aus der Ader gerinnt das Blut von selbst, indem das aufgelöste Fibrin coagulirt und alle suspendirten Körper mit in das Gerinnsel, den Blutkuchen, aufnimmt, der sich als gallertartige, dunkelrothe Masse von dem klaren gelblichen Blutwasser (Serum) scheidet. Man kann, wie schon beim Blutfibrin gesagt ist, durch Schlagen des frischgelassenen Blutes das coagulirende Fibrin entfernen, worauf die Blutkörperchen im Blutwasser suspendirt bleiben, das Blut also flüssig sich eine Zeitlang aufbewahren lässt; erhitzt man aber das geschlagene Blut bis auf  $+ 70^{\circ} \text{C.}$ , so gerinnt auch das aufgelöste Albumin und nimmt zugleich die Blutkörperchen mit ihrem geronnenen Inhalt in das Coagulum auf, so dass nur die übrigen im Blutwasser aufgelösten Stoffe sich durch Wasser ausziehen lassen. Auf dieser Gerinnbarkeit des geschlagenen Bluts beruht die Anwendung desselben zur Bereitung gewisser Fleischspeisen (Blutwürste), zum Klären und zu Kitten, die in der Wärme verwendet werden sollen. — Der Chylus ist eine milchige, alkalisch reagirende Flüssigkeit, die in den Milchgefäßen der Gedärme sich sammelt, und ebenso, wie die in den Lymphgefäßen vorkommende Lymphe, mit dem Blute vermischt. Die Lymphe



ist klar und blassgelb; beide enthalten die löslichen Stoffe des Blutwassers, Albumin und Fibrin aufgelöst, auch mikroskopische, aber nicht gefärbte Körperchen suspendirt; wenige Minuten nach dem Austreten aus den Gefässen gerinnen sie, wobei das Coagulum der Lymphe klar gelblich bleibt, das des Chylus sich aber an der Luft schwach röthet.

Das Blut enthält Gase, deren Träger die Blutkörperchen zu sein scheinen, und die durch den Athmungsprocess hineingebracht und wieder daraus entfernt werden. Beim Athmen tritt nämlich das dunkelrothe Blut der Venen in die rechte Herzkammer und aus dieser in die feinen Venennetze der Lungen, in denen es die eingeathmete atmosphärische Luft mittelbar berührt. Durch die von Wasser durchdrungenen, feinen, membranösen Scheidewände der Adernetze und Luftzellen findet von beiden Seiten eine Auflösung von Gasen in Wasser und eine Auswechslung des Aufgelösten nach innen und aussen statt. So gelangt Sauerstoff von aussen in das Blut, und ein fast gleich grosses Volum Kohlensäure und etwas Stickstoff nach aussen, welche nun zugleich mit dem Stickstoff der eingeathmeten Luft und einer ansehnlichen Menge Wasserdampf ausgeathmet werden. Die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure ist nach den Nahrungsmitteln verschieden; sie ist bei Körnernahrung am grössten, bei Gemüse und grünen Pflanzen geringer und bei Fleischkost am geringsten. Im Hungerzustande kommt sie der letztern gleich, weil alsdann eine durch Abmagerung des Körpers sich kundgebende Verzehrung des Fleisches stattfindet. In den Adernetzen der Lungen erfolgt durch die Sauerstoffabsorption und Kohlensäureausscheidung die Umwandlung des dunkeln venösen Bluts in hellroth gefärbtes arterielles, das als solches in die linke Herzkammer gelangt, um von da aus vermittelst der Arterien sich bis in die feinsten Capillargefässe des Körpers zu vertheilen. In diesen erfolgt der chemische Process der Zerstörung und Wiedererzeugung organisirter Substanz, wobei Sauerstoff verbraucht, wahrscheinlich Wasser erzeugt und Kohlensäure und Stickstoff abgeschieden werden, wodurch einmal das Blut, das diese Stoffe aufnimmt, in den Zustand des venösen übergeführt, dann aber auch die sich im ganzen Körper gleichmässig vorfindende Lebenswärme (thierische Wärme) entwickelt wird.

Die Milch der Säugethiere hat die weisse Farbe durch mikroskopisch kleine Fettkügelchen, die von einer feinen Proteinstoffhülle umschlossen in einer klaren, Casein, Milchzucker, Salze und Extractivstoffe enthaltenden Lösung schwimmen. Das quantitative Verhältniss der Bestandtheile variiert bei verschiedenen Thieren und ändert sich mit der Lebensweise und den genossenen Nahrungsmitteln. In der Kuhmilch finden sich bei guter Fütterung im Mittel 87,5 Wasser, 4,0 Casein, 4,0 Butter, 4,0 Milchzucker und 0,5 Salze, nämlich Natron, phosphorsaure Kalk- und Bittererde, Chlorkalium und Chlornatrium und Eisenoxyd. Frische, eben aus den Milchgefässen austretende Milch reagirt in der Regel schwach alkalisch. In der Ruhe sondert sich der grösste Theil der Fettkügelchen als Rahm oder Sahne oben auf, während die darunter stehende Milch durch den geringen Gehalt von Fettkügelchen eine mehr bläulichweisse, durchscheinende Farbe annimmt. Setzt man lauwarmer Milch, ein Stückchen frischen, geräuchernten oder gesalzenen Kalbermagen (Lab), oder auch nur etwas Salzwasser, das auf Kalbermagen eine Zeit lang gestanden hatte (Labfüssigkeit) zu, so gerinnt das gelöste Casein in dicken, weissen Klumpen (frischer Käse, Quark) und nimmt, wenn sie nicht vorher abgeschöpft worden war, fast alle Sahne in sich auf. Ein Theil der

Salze geht mit in das Coagulum, ein anderer, der Milchzucker, die Extractivstoffe und ein geringer Antheil des Caseins und Fetts bleiben in den schwach gelblich gefärbten, trüben Molken. Durch Aufkochen gerinnt auch noch letzterer und scheidet sich in Flocken ab. Lässt man die Milch, am besten in nicht zu geringer Luftwärme, in Berührung mit der Luft stehen, so fängt das Casein an, sich zu verändern und dadurch auch den Milchzucker zur Umsetzung in Milchsäure zu disponiren, die alkalische Reaction der Milch weicht der sauren, die endlich so zunimmt, dass das Casein sich als weisse Gallerte, welche die ganzen sauren Molken einschliesst, aussondert (saure Milch). Durch Zerrühren und Abfiltriren kann man die sauren Molken von dem milchsäuren Casein trennen. Durch einen geringen Zusatz von kohlenurem Alkali oder durch wiederholtes Aufkochen, wodurch sich jedesmal an der Oberfläche ein dünnes, die Luft abschliessendes Häutchen von verändertem Casein erzeugt, kann man das Sauerwerden und Gerinnen der Milch verzögern. Hat sich aber bereits eine gewisse Menge Milchsäure darin gebildet und man erhitzt die noch völlig dünnflüssige, aber schon säuerlich schmeckende Milch, so gerinnt sie alsdann sogleich unter Abscheidung dicker Caseinklumpen.

Ausser als Nahrungsmittel benutzt man bisweilen die süsse und saure Milch mit Kreide versetzt als weisse Anstreichfarbe, auch grundirt man damit frisch getünchte Zimmerwände, um alsdann andere Farben, welche der Kalk verändern würde, auftragen zu können.

Die Sahne gebraucht man zur Bereitung der Butter, Sahne und Milch, oder letztere allein, zur Darstellung der Käse, die süssen Molken aber zur Gewinnung des Milchzuckers. Beim Buttern wird die Vereinigung der in der Sahne befindlichen Fettkügelchen, die von Aether nicht eher angegriffen werden, als bis die Hüllen derselben durch Essigsäure oder Alkali gelöst sind, durch das Stossen im Butterfasse vermittelt, wobei die Hüllen bersten und die Butter unter Aussonderung der zwischen den Fettkügelchen noch vorhanden gewesenen Milch (Buttermilch), am besten in möglichst niedriger Temperatur, zu einem Klumpen sich zusammenballt. Durch Kneten mit Wasser und dann mit Salz oder auch wohl durch Ausschmelzen entfernt man die letzten Antheile Buttermilch, welche durch ihren zersetzbaren Caseingehalt auch eine baldige Veränderung der Butter herbeiführt, und macht letztere haltbarer. Von der Mischung der Butter wird bei den Fetten die Rede sein.

Käse macht man entweder aus süsser Milch, welche durch Lab coagulirt wird (fetter Süssmilchkäse), oder aus saurer Milch nach dem Abnehmen der Sahne (magerer Sauermilchkäse). Das Gerinnsel wird durch Pressen von den Molken getrennt, mit Salz durchgeknetet und an einem kühlen und luftigen Orte einer langsamen Fäulniss (Reifen) überlassen. Es erzeugen sich dabei die Fäulnissproducte der Proteinstoffe unter Entweichen des Schwefels als Schwefelammonium, so dass der reife Käse, ausser durch Ammoniaksalze löslich gemachtem Casein, noch Fett und eine grosse Zahl von Ammoniaksalzen der flüchtigen Fettsäuren, Tyrosin, Leucin und die Salze der Milch, aber keinen Schwefel enthält. Die Beschaffenheit der Käse hängt theils von dem Umstande ab, ob fette oder abgerahmte süsse oder saure Milch dazu genommen worden war, ob man die Molken vollständig entfernt hatte oder nicht, ob mehr oder weniger gesalzen worden war, von der Behandlung beim Reifen u. s. w., und kann somit sehr mannigfach variiren.

Aus den süßen Molken wird durch Eindampfen und Krystallisiren der Milchzucker dargestellt, von dem bei den Zuckerarten gehandelt werden wird.

Das Fleisch der Thiermuskeln besteht aus von Zellgewebe umschlossenen Faserbündeln, zwischen denen sich Blutgefäße und Nerven verzweigen. Ochsenfleisch enthält ungefähr 77,5 Wasser, 17,5 Fleischfibrin, Zellgewebe, Gefäße und Nerven, 2,2 Albumin, Globulin und Hämatin, 2,8 Extractivstoffe und Salze. Das Fleisch anderer Thiere enthält etwa dieselben Bestandtheile in einem etwas abgeänderten Quantitätsverhältnisse. Die durch Auspressen des rohen Fleisches gewonnene Flüssigkeit, welche alle in Wasser löslichen Bestandtheile desselben enthält, ist röthlich gefärbt, reagirt sauer, giebt beim Erwärmen zuerst ein Coagulum von Albumin, dann von Globulin und Hämatin, und beim Versetzen mit Lab auch noch ein solches von Casein; sie enthält ausserdem an Extractivstoffen Kreatin, Inosit und unbestimmte Materien und an Salzen saures milchsaures, phosphorsaures und inosinsaures Kali und Kreatinin, Chlorkalium, saure phosphorsaure Bitter- und Kalkerde. Der Fleischrückstand hält noch phosphorsaure Bitter- und Kalkerde zurück. Beim Kochen des Fleisches laugt sich zuerst alles Lösliche aus, die gerinnenden Stoffe bilden den Fleischschaum, aber auch das Fleischfibrin und Zellgewebe erleiden bei langem Kochen eine Veränderung, indem ersteres noch stickstoffhaltige extractive Substanzen an das Wasser abgiebt und als zusammengeschrumpfte, in verdünnten Säuren unlösliche und daher unverdauliche Masse zurückbleibt, letzteres zum Theil in Leim übergeht und sich löst. Alles Nahrhafte befindet sich in der Fleischbrühe. Gebratenes Fleisch ist deshalb verdaulicher und nahrhafter, weil alle Bestandtheile der Fleischflüssigkeit und des Fleischfibrins in ihm geblieben sind. Unter den Conservierungsmitteln ist das Räuchern dem Einpökeln vorzuziehen, weil bei letzterem durch Entstehung einer Salzlake ein grosser Theil der löslichen nährenden Substanzen fortgeführt wird.

Von den Proteinstoffen bestimmt verschieden, nur durch ihre Zersetzungsproducte sich ihnen anschliessend und insofern von ähnlicher gepaarter, aber bis jetzt noch völlig unbekannter Zusammensetzung sind die Leimsubstanzen, die nächst den Proteinstoffen einen Hauptbestandtheil des thierischen Körpers ausmachen, im Pflanzenkörper aber nicht vorkommen. Es gehören dazu die Lederhaut, das Zellgewebe, die Knorpel, die Sehnen, die Bänder zum Theil u. s. w. Alle diese Gebilde sind organisirt, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlöslich, verbinden sich mit Gerbsäure zu Körpern, die nicht mehr faulen, bei anhaltendem Kochen mit Wasser aber gehen sie in Lösung über und geben ohne Veränderung ihrer Mischung Leim. Von allen Proteinstoffen befreit werden sie mit Zucker und Schwefelsäure nicht roth, sondern gelbbraunlich, von Salzsäure nicht blau und von Salpetersäure nicht gelb gefärbt.

Wegen ihrer technischen Wichtigkeit zeichnen sich unter den genannten Leimsubstanzen die Haut und die Knochen aus.

Die Haut besteht aus mehreren Schichten, nach aussen aus der den Horngebilden angehörigen Epidermis, unter welcher sich eine aus gefüllten weichen Zellen bestehende Schleimschicht befindet, die sich allmählig durch Erhärtung und Austrocknung in Oberhaut verwandelt. Darunter liegt die eigentliche Lederhaut, eine verworren faserige, zähe Zellgewebemasse, welche von Nerven und Blutgefässen durchzogen ist und nach unten in die Unterhaut

übergeht, deren Schweissdrüsen durch Kanäle mit den in der Epidermis sich öffnenden Poren, deren Fettdrüsen mit den Haarwurzeln in Verbindung stehen.

Durch verschiedene Präparationen kann man der Haut ihre Fähigkeit zu faulen nehmen, durch Austrocknung (Pergament), durch Tränken mit Fett (sämischgaares Leder), durch Tränken mit Chloraluminium (weissgaares Leder) und durch Verbinden mit Gerbsäure (lohgaares Leder). Zu letzterer hat die Haut eine so grosse Verwandtschaft, dass man eine Gerbsäurelösung durch Digestion mit einem Stückchen Haut (Blase) von der letzten Spur Gerbsäure befreien kann.

Zu allen jenen Anwendungen wird die Haut im durchnässten Zustande (frisch oder aufgeweicht) enthaart, was erst nach stattgefundener Auflockerung der Schleimschicht durch angehende Fäulniss (Schwitzen) oder die Mitwirkung von Kalk (Aeschern) geschehen kann, worauf sich durch Streichen mit stumpfen oder scharfen Instrumenten entweder das Haar mit den Wurzeln, oder auch noch überdies die ganze Epidermis (Narben) entfernen lässt. Durch Einlegen in schwach saure (Essig-, Milchsäure u. s. w.) oder alkalische (Kalk) Brühen (Schwellen) lockert man das Hautzellgewebe auf und beseitigt zugleich noch lösliche Bestandtheile (Proteinstoffe, Fett, Kalk).

Bei der Pergamentfabrikation spannt man die enthaarten und geschwellten Häute (Blössen) in Rahmen auf und behandelt sie mit dem Falzmesser, reibt sie mit Kreide ein und putzt sie mit Bimsstein. Sämischgaares Leder (Waschleder) wird aus Blössen dargestellt, die man mit Fett (Thran) walkt, dasselbe gut einziehen lässt und dann der Luft aussetzt. Das Weissgaarmachen besteht im Tränken mit einer heissen Auflösung von Alaun und Kochsalz (Chloraluminium) und Trocknen, worauf man bisweilen noch Fett (Talg, Baumöl) einziehen lässt. Zum lohgaaren Leder bedient man sich der zwischen die Blössen gestreuten und unter Wasser gesetzten gerbsäurehaltigen Materialien (Lohe) oder der Lohbrühen, deren vollständiges Eindringen man durch Pressen, hydrostatischen Druck oder Wärme zu befördern sucht.

Pergament und weissgaares Leder lassen sich durch Kochen in Leim verwandeln, nicht aber sämisch- und lohgaares.

Die Knochen, welche von feinen, Gefässe und Fett enthaltenden Röhren durchzogen sind, bestehen nach dem Grade ihrer Dichtigkeit und Festigkeit aus mehr oder weniger anorganischen Salzen (Knochenerde) und weniger oder mehr organischer Substanz (Knochenknorpel). Das quantitative Verhältniss dieser Bestandtheile unter einander ist mit der Thiergattung, dem Alter des Individuums und dem Körpertheile, welchem der Knochen angehört, veränderlich. In völlig getrockneten Knochen hat man gefunden beim Menschen: 58,2 phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium, 8,4 kohlen-saure Kalkerde, 1,0 phosphorsaure Bittererde, 1,0 Natron und Kochsalz, 31,4 Knorpel (Gefässe und Fett, von letzterem 1 bis 2 pct.); beim Ochsen: 57,4 phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium, 3,8 kohlen-saure Kalkerde, 2,0 phosphorsaure Bittererde, 3,5 Natron und Kochsalz, 33,3 Knorpel (Gefässe). Durch Kochen mit Wasser unter höherem Druck lässt sich der Knochenknorpel als Leim auflösen mit Hinterlassung der Knochenerde; bei geraspeltem Hirschhorn, als einer wasserreichen Knochenmasse, geschieht dies schon leicht unter dem gewöhnlichen Luftdrucke. Durch verdünnte Salzsäure lässt sich die Knochenerde aus dem Knochen ausziehen; der Knorpel bleibt dabei als weiche, biegsame und durchscheinende Masse von der Gestalt

des Knochens zurück. Umgekehrt erhält man die Knochenerde in Gestalt des Knochens, wenn man denselben unter Luftzutritt so lange glüht, bis alle organische Substanz verbrennt, und gemengt mit Kohle (Beinschwarz), wenn das Glühen unter Luftabschluss geschieht. Man benutzt die Knochen zu mechanischen Arbeiten (Drechslerwaaren), zur Darstellung der Knochenkohle, des Knochenleims; die Knochenerde zur Phosphorsäure- und Phosphorgewinnung, zum Ausfüttern der Kapellen beim Silberabtreiben, zum Milchglase, als Polirpulver u. s. w.

Ihrer Auflöslichkeit zu Leim nach hat man unter den Leimsubstanzen zwei Klassen von organischen Gebilden zu unterscheiden, von denen man die eine Collagen, die andere Chondrogen nennt, je nachdem sie Glutin (Colla, Knochen- oder gewöhnlichen Leim), oder Chondrin (Knorpelleim) liefern. Zum Collagen hat man das Zellgewebe, die Haut, die Sehnen und Bänder und den Knorpel der Knochen zu rechnen; zum Chondrogen dagegen die permanenten Knorpel (z. B. Rippen-, Luftröhren-, Nasenknorpel) die spongiösen Knorpel (z. B. Ohrknorpel) und die noch nicht verknöcherten Knochenknorpel zu rechnen. In Bezug auf die Umwandlung der letzten in Collagen ist zu bemerken, dass das Chondrogen nach der Behandlung mit Kali und Entfernung desselben beim Kochen kein Chondrin, sondern Glutin liefert. Die zum Collagen gehörende Hausenblase, die innere Haut der Schwimmblase des Hausen und des Störs, benutzt man als ein durch Behandeln mit heissem Wasser sehr leicht zu lösendes und reines Leimmaterial.

Das Glutin besteht aus 50,5 Kohlenstoff, 6,9 Wasserstoff, 18,8 Stickstoff, 23,3 Sauerstoff und 0,5 Schwefel, und enthält immer etwas phosphorsaure Kalkerde. Es ist eine farblose (durch Einmengungen gelb oder braun gefärbte), durchsichtige, harte, etwas biegsame und zähe, geruch- und geschmacklose Masse, die beim Erwärmen weich wird und unter Aufblähen sich zersetzt. Es schwillt in kaltem Wasser allmählig an, giebt etwa vorhandene färbende Materien an dasselbe ab und löst sich bei gelindem Erwärmen vollständig zu einer klebrigen Flüssigkeit auf, welche noch bei 1 pct. Glutinhalt beim Erkalten zur Gallerte erstarrt. Durch längeres Kochen büsst die Glutinlösung ihre Eigenschaft zu gelatiniren ein und giebt dann beim Eintrocknen eine in kaltem Wasser leicht lösliche gummiartige Masse. Das Glutin ist in Essigsäure leicht löslich, die Lösung gelatinirt aber nicht beim Erkalten; es ist unlöslich in Alkohol und Aether; seine Lösung in Wasser wird gefällt von Alkohol, Quecksilberchlorid und Gerbsäure, aber nicht von Kaliumeisencyanür, Alaun, Bleizucker und schwefelsaurem Eisenoxyd. Das Glutin wird im unreinen Zustande als Tischlerleim aus Hautabfällen der Gerbereien, Pergamentfabriken, aus Knochen und Sehnen bereitet. Man weicht die Leimmaterialien in Kalkmilch ein, Knochen behandelt man zuvor mit verdünnter Salzsäure, wäscht gut aus, kocht sie im Siedekessel mit Doppelboden, um das Anbrennen zu verhüten, so lange mit Wasser, bis eine Probe gelatinirt, lässt dann die Leimbrühe nach Alaun- oder Bleizuckerzusatz in mässiger Wärme sich klären, schöpft sie in Formen, schneidet sie nach dem Erstarren in Tafeln und trocknet diese auf Bindfadennetzen. Beim Kochen des Fleisches löst sich ein Theil des Zellgewebes als Glutin auf und geht in die Fleischbrühe. Es hat sich sein Nahrungswerth als sehr gering ergeben, wesshalb auch Tafelbouillon um so geringeren Werth hat, je weniger sie an Alkohol abgiebt, d. h. je weniger Fleischextract sie enthält.

Das Chondrin besteht aus 50,0 Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff, 14,4 Stickstoff und 29,0 Sauerstoff und Schwefel und enthält auch Knochenerde. Es hat das äussere Ansehen, die Löslichkeit in Wasser und die Eigenschaft zu gelatiniren mit dem Glutin gemein, wird auch wie dieses von Alkohol, Quecksilberchlorid und Gerbsäure gefällt, von Kaliumeisencyanür nicht gefällt, von Essigsäure, Alaun, Bleizucker und schwefelsaurem Eisenoxyd aber niederschlagen, doch in einem Ueberschuss der Fällungsmittel zum Theil aufgelöst.

Zersetzungen der Proteinstoffe und Leimsubstanzen. Bei den wichtigsten Zersetzungen, nämlich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, bei der Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein oder zweifachchromsaurem Kali, beim Kochen mit Aetzlauge oder Schmelzen mit Kalihydrat, bei der Fäulniss und trocknen Destillation, zeigen die Proteinstoffe (Hornsubstanz) und das leimgebende Gewebe so grosse Aehnlichkeit in Bezug auf die Natur der Zersetzungsproducte, dass man an der Analogie ihrer Mischung nicht zweifeln kann, wenn sich auch noch keine bestimmte Ansicht über die in denselben enthaltenen nähern Verbindungen aufstellen lässt.

Durch anhaltendes Kochen der Proteinsubstanzen (Hornsubstanz) mit verdünnter Schwefelsäure bilden sich Ammoniak, Leucin (Basis) und Tyrosin (Extractivstoff); Leimsubstanzen geben unter denselben Umständen Leucin und Glycerin (Basis).

Dieselben Producte erhält man aus denselben Substanzen, wenn man sie mit Aetzkalilauge kocht oder mit Kalihydrat schmilzt. Es entwickeln sich dabei Dämpfe von Ammoniak und flüchtigen organischen Basen, mit dem Kali bleiben flüchtige organische Säuren, wie Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure in Verbindung.

Die Bedingungen, unter denen die Proteinstoffe (Hornsubstanz) und die Leimsubstanzen die Fäulniss erleiden, sind Gegenwart einer hinreichenden Wassermenge, Zutritt des Sauerstoffs der Luft, Vorhandensein eines mittleren Wärmegrades und weder der Frostkälte, noch der Siedehitze. Beim Vorhandensein der genannten Bedingungen wird zuerst Sauerstoff verschluckt und ein Theil der organischen Substanz in ein Ferment umgewandelt, d. h. in einen Körper, der durch seine Zersetzung die der übrigen Masse herbeiführt. Daher schreitet denn auch die Fäulniss nach stattgefundener Fermentbildung unter gänzlicher Absperrung der Luft dennoch vorwärts. Es entwickelt sich Kohlensäure, Wasserstoffgas, Grubengas und Schwefelwasserstoffgas, Ammoniak und andere flüchtige Basen, flüchtige organische Säuren, wie Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und andere, während im Rückstande sich Leucin und Tyrosin nachweisen lassen. Während dieses mit Verbreitung eines übeln Geruches verbundenen Vorganges erweicht der organische Körper nach Maassgabe seines Consistenzgrades früher oder später; Proteinstoffe zerfliessen dabei zugleich zu einer albuminähnlichen, beim Erhitzen gerinnenden Flüssigkeit. Hat dabei, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Luft Zutritt, so gehen aus dem Rückstande endlich Zersetzungsproducte von dunkelbrauner Farbe und schwach sauren Eigenschaften hervor, die Huminsubstanzen, welche einen hohen Kohlenstoff- bei geringem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt besitzen und aus stickstoffhaltigen Körpern entstanden immer Ammoniak enthalten. Sie machen den färbenden und die Vegetation fördernden Bestandtheil der Ackererde aus. — Es giebt verschiedene Mittel, die Fäulniss der in Rede stehenden Körper zu verhindern

(fäulnisswidrige, antiseptische Mittel). Dahin gehören die völlige Austrocknung, die Entziehung des Wassers durch eine grössere Menge von Zucker, Alkohol, Kochsalz (Einmachen und Einpökeln); das Abhalten des Sauerstoffs durch Uebergiessen mit flüssigem oder festem Fett oder Einschliessen in luftdichte Büchsen und Erhitzen, wodurch der eingeschlossene Sauerstoff sich mit andern Stoffen vereinigt, ohne Fermente bilden zu können; das Einlegen in Eis, wodurch das in den organischen Substanzen vorhandene Wasser gefriert; wiederholtes Aufkochen, wodurch das etwa schon gebildete Ferment jedesmal zerstört wird; das Imprägniren mit Körpern, welche mit der organischen Substanz beständigere Verbindungen eingehen, wie Kreosot, Gerbsäure, Quecksilberchlorid und andere schwermetallische Salze.

Die Destillation der Proteinstoffe und Leimsubstanzen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein liefert im Rückstande schwefelsaures Ammoniak und eine grosse Menge flüchtiger, theils saurer, theils neutraler Producte. Die flüchtigen organischen Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure, die neutralen Körper die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Bittermandelöl (Aldehyd der Benzoësäure).

Die Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und zweifach-chromsaurem Kali giebt dieselben flüchtigen Säuren, aber weder Aldehyde, noch im Rückstande Animoniak, dafür aber einige Nitrile, nämlich Blausäure (Formylnitril) und Valeronitril.

Durch die trockene Destillation werden die Proteinstoffe und Leimsubstanzen unter Hinterlassung einer stickstoffhaltigen, schwammigen Kohle (Thierkohle) in viele flüchtige neutrale und basische Körper zersetzt. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, einem stinkenden, braunen dünnflüssigen Theere (Knochenöl, DPPEL's Oel) und einer concentrirten wässrigen Auflösung von anderthalb-kohlensaurem Ammoniak mit Substanzen jenes Theers, aus der sich Krystalle des Salzes aussondern (rohes Hirschhornsalz, s. S. 186). Ausserdem werden die gewöhnlichen Gase, die mit den Theerdämpfen sich mengen, entwickelt. Durch fractionirte Destillation des Theers giebt sich die Anwesenheit verschiedener flüssiger Kohlenwasserstoffe ungleicher Flüchtigkeit, des Schwefelammoniums, Cyanammoniums und kohlensauren Ammoniaks und folgender flüchtiger, organischer Basen zu erkennen: Pyrrol, Methylamin, Propylamin, Aethylamin, Butylamin, Picolin, Pyridin, Lutidin, von denen einige auch schon unter den Producten der trockenen Destillation der Steinkohlen und der Fäulniss thierischer Körper aufgefunden wurden.

## II. Die Kohlenhydrate.

Kohlenhydrate nennt man gewisse Pflanzen- und Thierstoffe, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, die letztern beiden Stoffe aber in dem Gewichtsverhältnisse enthalten, in welchem sie Wasser erzeugen. Es gehören dahin die Cellulose, welche den organisirten Hauptbestandtheil des Pflanzenkörpers bildet, die Stärke, die ebenfalls in organisirter Form in den Pflanzenzellen gefunden wird, das Dextrin, die Zuckerarten, die im Pflanzensaft oder der Thiermilch aufgelöst vorkommen, das Gummi, das ebenfalls dem Pflanzenkörper angehört, und der Inosit, der im Saft des Muskelfleisches enthalten ist. Die Mehrzahl dieser Stoffe ist von grösster Wichtigkeit für das

Pflanzenleben, sie ist es nicht minder für den thierischen Lebensprocess, denn sie macht einen wesentlichen Bestandtheil der vegetabilischen Kost und des ersten Nahrungsmittels junger Thiere (Milch) aus, und wenn sich auch wegen des Mangels von Stickstoff und Schwefel kein Fleisch daraus erzeugen kann, so kann sich doch Fett und zuletzt Kohlensäure daraus bilden und der Athmungsprocess dadurch unterhalten, wesshalb man diese Körper im Gegensatz gegen die eigentlichen Nahrungsmittel (Proteinstoffe) Respirationsmittel zu nennen pflegt.

Diejenigen Kohlenhydrate, die als Umbildungsproducte aus einander in dem Lebensprocess der Pflanzen eine wichtige Rolle spielen, sind die Cellulose, die Stärke, das Dextrin und der Zucker. In den reifen Samen z. B. der Cerealien finden sich ausser dem Zellenstoff (Cellulose) hauptsächlich Stärke und feste Proteinsubstanz (Pflanzenleim und Pflanzenfibrin). So lange diese Körper im ausgetrockneten Zustande mit einander in Berührung bleiben, verändern sie sich gegenseitig nicht; die Samen können Jahrtausende hindurch ihre Lebensfähigkeit behalten (Weizen aus ägyptischen Gräbern). Wird aber das Samenkorn durchfeuchtet und dadurch sein Inhalt vom Sauerstoff der im Wasser enthaltenen Luft berührt, so erleiden die Proteinstoffe theilweise eine Umänderung, die in der Erzeugung des löslichen Diastases besteht, das nun durch seine umbildende Kraft die Stärke zuerst in Dextrin und dann in den noch löslicheren Zucker umwandelt, wozu nichts weiter als die Bestandtheile des Wassers erforderlich sind. Aus dem Zucker bilden sich nun unter Wasserabscheidung die ersten Organe der jungen Pflanze, die aus Cellulose bestehen, den ganzen Zuckergehalt des Samenkorns verzehren, wahrscheinlich nur etwas Proteinsubstanz als Protoplasma in sich aufnehmen, und dann fähig sind, durch Aufnahme von Kohlensäure, Ammoniak, Wasser und Salzen durch Blatt und Wurzel selbstständig neue organische Materien zu erzeugen. Aus der Vergleichung der Nahrungsmittel der Pflanzen und der aus diesen gebildeten organischen Verbindungen ergibt sich schon, dass sie Sauerstoff aushauchen müssen, wie dies auch directe Beobachtungen lehren; aber es geschieht dies nur unter Einwirkung des Sonnenlichts, bei eintretender Dunkelheit und während der Nacht entwickeln sie Kohlensäure. Während des fortschreitenden Vegetationsprocesses zeigt sich nun ein Rückgang in der Bildung der Kohlenhydrate. Aus dem Dextrin und Zucker, die im Pflanzensaft aufgelöst sind, wird wieder Stärke in fester Form abgeschieden, was namentlich in den reifen Samen stattfindet, um der Entwicklung neuer Pflanzen den nöthigen Nahrungsstoff zu gewähren.

Ausser den Kohlenhydraten, in denen Wasserstoff und Sauerstoff in der zur Wassererzeugung nöthigen Menge vorhanden sind, bilden sich durch den Vegetationsprocess noch eine grosse Menge von verschiedenartigen organischen Körpern, die theils stickstofffrei, theils stickstoffhaltig sind und entweder mehr Wasserstoff enthalten, als zur Wasserbildung erfordert wird, wie Fette, flüchtige Oele, Harze, Extractiv- und Farbstoffe und organische Basen, oder mehr Sauerstoff enthalten, als die Erzeugung von Wasser in Anspruch nimmt, wie organische Säuren. Die Bildung dieser beiden Klassen von Verbindungen scheint in der Pflanze in einer gewissen Abhängigkeit von einander zu stehen, indem man in allen Gewächsen Stoffe vorfindet, die zu beiden Klassen gehören. Auch mögen die organischen Säuren, wie es in den Früchten, z. B. Aepfeln, den Anschein hat, auf die in denselben enthaltene Stärke in ähnlicher Weise



umbildend wirken, wie Proteinstoffe, und zur Reife, d. h. zur Zuckererzeugung beitragen.

### 1. Die Cellulose.

Die Cellulose bildet die Wand aller Pflanzenzellen, ist aber bei alten Zellen von einem festen Gemenge verschiedenartiger Stoffe, dem Xylogen, durchdrungen und überzogen, das, wenn die Zellen ganz davon erfüllt sind, das Holz und die holzigen Pflanzentheile erzeugt. Die äussern, abgestorbenen Zellen der Gewächse dagegen sind mit Korkstoff überzogen oder ausgefüllt, einem Gemenge wasserstoffreicher und stickstoffhaltiger Körper.

Die Cellulose,  $C^{12}H^{20}O^{10}$ , ist von der Gestalt der Pflanzenzellen, farblos und durchscheinend, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und sogleich mit Jodtinctur betropft färbt sie sich blau und giebt dadurch zu erkennen, dass sie in Stärke verwandelt ist; nach einiger Zeit erfolgt die Blaufärbung nicht mehr, sie ist dann in Dextrin übergegangen und kann nun nach dem Verdünnen mit vielem Wasser durch Kochen in Fruchtzucker übergeführt werden. In ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure oder von 2 Theilen Salpeter und 3 Schwefelsäure kurze Zeit eingetaucht und dann gut ausgewaschen ist sie unter Abscheidung von  $3H$  und Aufnahme von  $3N$  in Pyroxylin,  $C^{12}H^{14}N^6O^{22}$ , verwandelt, eine Substanz vom Ansehen der angewendeten Cellulose, aber nach vorsichtigem Trocknen um 75 pct. schwerer, nicht mehr hygroskopisch wirkend, ein ausgezeichneter Nichtleiter der Elektrizität, beim Erhitzen oder durch Schlag heftiger wie Schiesspulver explodirend, in Aether-Alkohol löslich (Collodium) und beim Verdunsten unter Zusammenziehung ein dünnes elastisches Häutchen hinterlassend. Die Cellulose wird durch Kochen mit Salpetersäure in Zuckersäure und Oxalsäure verwandelt, durch Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sie Methyloxyhydrat und Wasserstoffgas mit Hinterlassung von essigsaurem, propionsaurem, oxalsaurem und kohlen-saurem Kali und Kohle. Beim Erhitzen zersetzt sich die Cellulose unter Entwicklung brennbarer Gase und Dämpfe, doch ohne Schmelzung und hinterlässt dabei Kohle von unveränderter Gestalt.

Das Xylogen hat als ein Gemenge keine constante Mischung, löst sich in concentrirter Schwefelsäure nicht auf, aber leicht in Kalilösung und beim Erhitzen in einem Gemenge von chlo-saurem Kali und Salpetersäure. Es wird von Jodtinctur und Schwefelsäure nicht blau gefärbt.

Der Korkstoff verhält sich gegen Schwefelsäure und Kali wie das Xylogen, wird auch nicht durch Schwefelsäure und Jodtinctur blau, aber von einem heissen Gemische von chlo-saurem Kali und Salpetersäure nicht aufgelöst, sondern in einen harzartigen, in Aether und Alkohol löslichen und mit russender Flamme verbrennenden Körper verwandelt.

Die Cellulose bleibt hiernach als Rückstand, wenn man einen Pflanzentheil mit Wasser, Alkohol und Aether extrahirt, mit verdünnter Säure und mit Alkalien behandelt.

Im jungen Zustande bildet sie einen Hauptbestandtheil der vegetabilischen Nahrungsmittel, wird aber nicht verdaut, sondern geht in die Excremente

über, in denen sie sich bei den Pflanzenfressern in der grössten Menge vorfindet.

Ferner sind es die jungen langen Bastzellen der Baumwolle (Samenwolle der Baumwollenstaude), des Flachses und Hanfs und anderer Gewächse, die man zu Garnen verspinnt und zu Zeugen verwebt, oder zu Seilerarbeiten anwendet. Mikroskopisch unterscheidet sich die Baumwollenzelle, welche bandartig platt und spiralförmig gedreht ist, von der Hanf- und Flachszelle, welche beide cylindrisch und gerade erscheinen. Die Baumwollenzellen sind am reinsten, enthalten aber doch stickstoffhaltige und xylogenhähnliche Materien, von denen sie durch Behandeln mit Chlorkalk und Alkalien im versponnenen oder verwebten Zustande befreit werden. Flachs und Hanf bedürfen, um die Fasern von einander zu trennen und dann zu reinigen, mehrfältiger Operationen. Durch das Rösten, d. h. Faulenlassen unter sommerwarmem oder künstlich gewärmtem Wasser, lockert man die xylogentartige Intercellularsubstanz auf und bewirkt nach dem Trocknen durch Klopfen und Hecheln die Trennung der einzelnen Zellen; durch die Bleiche, welche nach vorgängiger verwesender Wirkung der Luft (Rasenbleiche) oder des Chlorkalks und verdünnter Säure (Chlor- oder Schnellbleiche) durch Lauge (Büken) geschieht, werden die noch adhärerenden Stoffe verändert und durch die Lauge aufgelöst. — Aus gebleichten Lumpen verfertigt man durch Zerschneiden mit Messerwalzen (Holländer) unter Wasser und Schöpfen des Lumpenbreis mit Handdrahtsieben oder Fliessenlassen desselben über Drahtsiebe ohne Ende, die durch eine Maschine bewegt werden, das Papier, das, wenn es zum Schreiben bestimmt ist, entweder nachher mit Thierleim geleimt, oder gleich in der Bütte mit einer Mischung von Harzseife und gekochter Stärke (Büttenleim) versetzt wird. Feines Druckpapier ist daher eine sehr reine Cellulose.

Das Holz besteht aus Zellen, die mit Xylogen gefüllt sind. Im frisch gefällten Zustande enthält es  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Wasser und oft noch mehr, in lufttrocknem Holze geht der Wassergehalt bis auf  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{5}$  herab. Nur durch künstliche Erwärmung kann es noch wasserfreier gemacht werden. Vor Luft geschützt und unter Wasserbedeckung erhält sich das Holz lange Zeit unverändert; wird es aber im feuchten Zustande von der Luft berührt, so ändern sich stickstoffhaltige Bestandtheile des Xylogens in ein Ferment um, das nicht nur auf das Xylogen, sondern auch auf die Cellulose zersetzend einwirkt und beide mürbe macht, indem Sauerstoff verschluckt und Kohlensäure entwickelt wird — das Holz fault. Theils um das Faulen des Holzes, theils um den dasselbe ebenfalls zerstörenden Wurmfrass oder Schwamm abzuhalten, hat man vielerlei Conservierungsmittel des Holzes vorgeschlagen. Die besten kommen darin überein, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Xylogens mit faulnisswidrigen Körpern zu verbinden und dadurch zugleich für Thiere und Pflanzen zu vergiften, zu welchem Zwecke das Nutzholz mit Metallsalzlösungen, wie Quecksilberchlorid, Kupfervitriol, holzessigsaurem Eisenoxyd (kreosot-haltig), oder mit Gerbsäurelösungen getränkt wird, deren Eindringen man durch hydrostatischen oder Luftdruck zu befördern sucht.

Mit der Cellulose der Pflanzen identisch in der Mischung und dem chemischen Verhalten ist ein in Thieren niederer Organisation vorkommender Körper, wie die Substanz des aus grossen kernlosen Zellen bestehenden Sacks der der Ordnung der Tunicaten angehörenden Seethiere (z. B. der Seescheiden), oder die innerhalb des Kieselpanzers befindliche Hülle mancher Infusorien

(z. B. der in Soolkästen lebenden und Sauerstoff entwickelnden *Frustalia salina*).

## 2. Die Stärke.

Die Stärke,  $C^{12}H^{20}O^{10}$  (isomerisch mit Cellulose), die den häufigsten Pflanzenbestandtheil ausmacht, findet sich gewöhnlich in Körnerform im Zellsafte abgelagert, seltener in einer näheren Beziehung zur Cellulose, wie in den Flechten. Sie kommt nur in einigen Thieren niedrigster Organisation vor. Es giebt davon verschiedene Arten.

a. Die gemeine Stärke (*Amylum*) erscheint unter dem Mikroskop in Körnern verschiedener Grösse, meist in organisirter Form, nämlich aus concentrischen, um einen Punkt (Nabelfleck) herumliegenden Schalen gebildet. Sie ist ein weisses, im hellen Tageslichte schimmerndes Pulver, das beim Drücken knirscht, ist geschmack- und geruchlos, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unauflöslich. Sie ist schwerer als Wasser und setzt sich in demselben schnell zu Boden und fest aneinander (daher Satzmehl). In  $+60^{\circ}C$ . warmem Wasser schwillt sie unter Aufblättern der einzelnen Hüllen der Körner zu einer durchscheinenden, bei grosser Wassermenge dünnflüssigen Masse auf, die aber beim Erkalten entweder gallertartig gesteht (Kleister) oder Flocken absetzt. Beim Trocknen wird der Kleister zu einer durchscheinenden spröden Masse. Sowohl feuchte Stärke als Kleister wird durch Jodtinctur in schwarzblaue Jodstärke verwandelt, welche durch Jodentziehung unter erhitztem Wasser ihre Farbe verliert, sie aber in der Kälte wieder annimmt. Kleisterlösung giebt mit basisch-essigsauerm Bleioxydul einen weissen Niederschlag von  $Pb^2C^{12}H^{20}O^{10}$ . Verdünnte Schwefel- und Salzsäure lösen Kleister leicht auf und verwandeln ihn beim Erhitzen zuerst in Dextrin, bei längerem Kochen in Fruchtzucker. Dieselbe Veränderung verursacht Diastas bei  $+75^{\circ}C$ . Auch durch Erhitzung bis gegen  $+200^{\circ}C$ . wird die Stärke zuerst in Dextrin übergeführt, bei höherer Temperatur aber unter Schwärzung zersetzt. In concentrirter Salpetersäure ist sie ohne Gasentwicklung löslich; wird sogleich Wasser zugesetzt, so schlägt sich ein weisser pulverförmiger Körper, das Xyloïdin, nieder, das Salpetersäure in chemischer Bindung enthält und beim Erhitzen mit Lebhaftigkeit abbrennt. Längere Einwirkung der Salpetersäure, zumal beim Erhitzen, giebt Zuckersäure und Oxalsäure.

Die Stärke ist der Hauptbestandtheil vieler vegetabilischer Nahrungsmittel, unter denen die Cerealien, Hülsenfrüchte, Reis, Mais, Hirse, Buchweizen als Samen und die Kartoffeln als Wurzelknollen obenan stehen; auch stellt man aus einigen der genannten pflanzlichen Körper, wie aus Weizen und Kartoffeln bei uns, und aus den Wurzeln einiger in Amerika wachsender Pflanzen, wie der *Marantha arundinacea* (Arrowroot) und *Jatropha Manihot* (Tapioka, Cassave) und aus dem Marke einiger asiatischer Palmen (*Sago*) Stärke dar, die nicht nur in ihrem Vaterlande, sondern auch bei uns als Nahrungsmittel benutzt wird. Die Gewinnung der Stärke aus Kartoffeln geschieht nach dem Zerreiben derselben durch Ausspülen mit Wasser; den Weizen versetzt man nach dem Quellen und Zerquetschen mit etwas Sauerteig, lässt aus dem geringen Zuckergehalte desselben Essig- und Milchsäure entstehen, wodurch der klebrige Pflanzenleim gelöst wird, und schreitet dann erst zum Aus-

spülen mit Wasser. Auf ähnliche Weise werden die ausländischen Stärkematerialien behandelt.

Man gebraucht ausserdem die Stärke zum Steifen von Weisszeug und zur Appretur, zum Büttenleim, zum Kleister, Neublau, zur Farbenverdickung im Zeugdruck, zur Dextrin- und Krümelzuckerfabrikation und vielen andern technischen Zwecken.

b. Die Flechtenstärke (Moosstärke) bildet im feuchten Zustande eine farblose, durchscheinende Gallerte, welche zu grauen, durchscheinenden und harten Stücken eintrocknet. Sie färbt sich mit Jod blau und erleidet überhaupt dieselben chemischen Veränderungen, wie die gemeine Stärke. — Sie findet sich formlos in den Flechten, zumal dem isländischen Moose (*Cetraria islandica*), aus dem sie nach dem Einweichen in mit Soda versetztem Wasser so lange, als dies sich noch braun färbt, durch Kochen, Auspressen und Abdampfen dargestellt wird. Sie dient als Arzneimittel.

c. Das Inulin (Alantstärke) ist ein feines weisses Pulver, das sich sehr schwer in kaltem, aber leicht in kochendem Wasser zu einer schleimigen Brühe löst, die das Inulin beim Erkalten allmählig wieder als Pulver absetzt. Es färbt sich durch Jod gelb und wird leichter als gemeine Stärke, schon durch längeres Kochen mit Wasser, in Dextrin und Fruchtzucker verwandelt. — Es findet sich theils in Körnern, theils, wie es scheint, aufgelöst in den Wurzeln vieler Syngenesisten vor, wie in der Alantwurzel (*Inula Helenium*), den Georginenknollen, Erdäpfeln, Cichorien, Scorzioneren, Löwenzahn u. s. w.

d. Das *Paramylum* ist ein weisses körniges Pulver von der Mischung der Stärke, das in einem Infusorium, *Englena viridis*, gefunden worden ist, sich mit Jod nicht bläut, in kaltem und kochendem Wasser und verdünnten Säuren nicht löst, wohl aber in verdünnten Alkalien, aus denen es durch Säuren als Gallerte gefällt wird, durch Kochen mit rauchender Salzsäure gährungsfähigen Zucker und mit Salpetersäure Oxalsäure giebt.

### 3. Das Dextrin.

Das Dextrin,  $C^{12}H^{20}O^{10}$ , (isomerisch mit Cellulose und Stärke) kommt im Zellsafte der Pflanzen als Umbildungsproduct der Stärke aufgelöst vor, lässt sich aber aus demselben nicht rein abscheiden, wesshalb alle damit angestellten Versuche sich auf künstlich bereitetes Dextrin beziehen. Dieses ist eine farblose, durchsichtige, glänzende und spröde, amorphe Masse, die sich in Wasser zu einer schäumenden und klebenden Flüssigkeit auflöst, in Alkohol und Aether aber unlöslich ist. Die Auflösung dreht die Polarisationsebene eines durchgehenden polarisirten Lichtstrahls nach rechts, woher sein Name (s. S. 8). Mit Kupfervitriol und Kalilösung versetzt entsteht eine klare blaue Flüssigkeit, die beim Erwärmen rothes Kupferoxydul ausscheidet. Durch Diastas und Kochen mit verdünnten Säuren wandelt es sich in Fruchtzucker um. Kochende Salpetersäure giebt damit Zucker- und Oxalsäure. Man erhält es aus Stärke durch Kochen derselben mit sehr verdünnter Schwefelsäure so lange, als noch Jodtinctur Stärke anzeigt, Neutralisation mit kohlen-saurer Baryterde, Abdampfung im Wasserbade, Ausziehen des entstandenen Fruchtzuckers mit Alkohol und völliges Eintrocknen. Zu technischen Zwecken wird es entweder durch Erhitzen trockener Stärke bis zu  $+ 200^{\circ} C$ , (Röststärke) bereitet, oder dadurch, dass man Stärke mit Wasser und einer sehr

geringen Menge Salpetersäure gut durchfeuchtet, dann scharf trocknet, mahlt und in Blechtrommeln mässig erhitzt, worauf sie ein gelbliches, glänzendes Pulver (Leifocome) darstellt. Man gebraucht das Dextrin als Verdickungsmittel der Farben in der Zeugdruckerei.

#### 4. Das Gummi.

Das Gummi, das hauptsächlich als Secret der Zellen oder in besondern Zellen des Pflanzenkörpers vorkommt, tritt in zwei Hauptgattungen auf, wovon die eine in Wasser wirklich auflöslich ist, die andere dagegen nur darin anschwillt. Jene nennt man Arabin, diese Pflanzenschleim. Beide sind, bis auf den bei  $+ 130^{\circ}$  C. sich entfernenden Wassergehalt, mit der Cellulose, Stärke und dem Dextrin isomerisch, nämlich  $C^{12}H^{20}O^{10} + H$ . Sie sind geschmack- und geruchlos, auch, wie das Dextrin, in Alkohol unlöslich, geben aber mit Kalilösung und Kupfervitriol einen blauen, selbst beim Kochen sich nicht ändernden Niederschlag, werden weder durch Diastase, noch durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker verwandelt, liefern mit Salpetersäure gekocht weisse, pulverige Schleimsäure und werden in höherer Temperatur zersetzt.

a. Das Arabin bildet farblose oder gelbliche, durchsichtige und glänzende Stücke, die leicht gepulvert werden können, in Wasser zur schäumenden und klebrigen Flüssigkeit, welche unlösliche Körper, wie feste Niederschläge, Oel und dergl. leicht suspendirt erhält, sich lösen lassen, und wird durch basisch-essigsäures Bleioxydul als  $Pb^2C^{12}H^{20}O^{10}$  weiss gefällt. Es ist der Hauptbestandtheil des von Acacienarten in Perlen und Tropfen durch Bersten der Rinde ausgeschwitzten arabischen und Senegalgummi; mit einer grössern Pflanzenschleimmenge kommt es auf dieselbe Weise an unsern Steinobstäumen vor (Kirschgummi). Man gebraucht es zum Kleben, Appretiren, als Versatz von Farben, zur Herstellung emulsiver Flüssigkeiten, wie Dinte, Arzneien u. s. w.

b. Der Pflanzenschleim sieht aus wässriger Aufquellung eingetrocknet dem vorigen ähnlich, ist aber zäh, schwillt in Wasser an, indem er dasselbe schleimiger macht und findet sich in den verschiedensten Pflanzentheilen. Der zähste Pflanzenschleim ist der Traganth, der in matten, gedreht kantigen Streifen aus der Rinde mehrerer Astragalusarten der griechischen Inseln hervorquillt; andere Pflanzenschleime finden sich in dem Gewebe einer irländischen Alge (irländisches Moos, Caragheen, Sphaerococcus crispus) und anderer, in den Knollen der Orchideen (Salep), in den Wurzeln der Althaea officinalis (Eibischwurzel) und in besondern auf den Samenhüllen abgelagerten Zellen beim Lein- und Flohsamen (Plantago Psyllium) und den Quittenkörnern. Alle diese Schleime sind mit mehr oder weniger fremden Stoffen verunreinigt und werden theils als Klebstoffe, theils zu Umschlägen, theils als diätetische Nahrungsmittel und Arzneien gebraucht.

Bei der freiwilligen Zersetzung gewisser zuckerhaltiger Körper erzeugen sich oft ähnliche Schleime, daher nennt man diesen Vorgang die Schleimgährung.

## 5. Der Zucker.

Mit dem Namen Zucker bezeichnet man diejenigen in Wasser löslichen und süß schmeckenden Kohlenhydrate, die in Berührung mit Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerfallen (der Weingährung fähig sind). Es gehören dahin unter den Stoffen des Pflanzenkörpers der Fruchtzucker, der Krümelzucker und der Rohrzucker, von denen der erste auch im Thierkörper gefunden wird, und der Milchzucker der Thiermilch.

a. Der Fruchtzucker,  $C^{12}H^{24}O^{12}$ , ist zerfliesslich, von stark süßem Geschmacke, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich und dreht in der wässerigen Auflösung die Polarisationsebene (s. S. 8) nach links, wodurch er sich vom Krümelzucker unterscheidet, mit dem er in allen seinen chemischen Verhältnissen übereinkommt und in den er sich auch durch Krystallisation verwandelt. Man pflegt daher allen noch nicht krystallisirt gewesenen Krümelzucker hierher zu rechnen, wenn seine optischen Verhältnisse auch noch nicht genügend erforscht sind. Er findet sich aufgelöst im Saft der süßen Früchte und im Honig, und lässt sich künstlich durch die Einwirkung von Diastas und heissen verdünnten Säuren auf Stärke darstellen; in geringer Menge ist er bald nach der Verdauung im Blute vorhanden, durch die Einwirkung des Speichels und pankreatischen Saftes auf Stärke entstanden; bei der Harnruhr (Diabetes mellitus) findet er sich in den verschiedensten Aussonderungen des menschlichen Körpers, besonders im Harn. Er macht mit Dextrin gemengt den Stärkesyrup aus, den man durch Kochen von Stärke mit Wasser und einer geringen Menge Schwefelsäure, Neutralisation mit Kreide, Abseihen des Gypses und Eindampfen darstellt.

b. Der Krümelzucker (Traubenzucker),  $C^{12}H^{24}O^{12} + 2H$ , bildet im krystallisirten Zustande körnige, aus concentrisch-faserigen Kügelchen bestehende Aggregate von weisser Farbe und geringer Härte, ist schwerer als Wasser und in  $1\frac{1}{3}$  Theilen kalten, aber leicht in kochendem Wasser löslich, schwer löslich in Alkohol, aber doch leichter als Rohrzucker. Er ist von geringerer Süßigkeit als Frucht- und Rohrzucker. Seine Auflösung ist optisch rechts drehend (s. S. 8). Mit Kochsalz vermischt krystallisirt er in farblosen sechsgliedrigen Krystallen,  $2C^{12}H^{24}O^{12} + NaCl + 2H$ . In concentrirter Schwefelsäure löst er sich zu farbloser Zuckerschwefelsäure auf, die mit Baryterde ein lösliches Salz giebt, sich aber leicht zersetzt. Mit nichtoxydirenden, verdünnten Säuren kann er ohne Zersetzung eine Zeitlang gekocht werden, giebt aber bei lange fortgesetztem Kochen unter Luftzutritt huminartige Körper und verwandelt sich beim Erhitzen mit Salpetersäure in Zuckersäure und Oxalsäure. Auch mit Basen lässt er sich verbinden, wird aber durch starke Basen leicht verändert; unter Luftabschluss verwandelt er sich dadurch in zerfliessliche, saure Glucinsäure.  $C^8H^{10}O^5 + H$ , die beim Erhitzen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sich wie die Gerbsäuren und viele Extractivstoffe bräunt und einen luminsäureähnlichen Körper absetzt. Unter Luftberührung mit Alkali gekocht giebt der Krümelzucker daher schnell eine tiefbraune Auflösung. Mit Kupfervitriol und Kali liefert er eine blaue Auflösung, die allmählig von selbst und schnell durch Erwärmung rothes Kupferoxydul absetzt und dadurch farblos wird. Mit einer mit überschüssiger Aetzlauge versetzten Auflösung von 1 Theil Kupfervitriol und 4 Theilen neutralem weinsaurem Kali

in wenig Wasser kann man durch diese Reductionsprobe den Krümelzuckergehalt einer Auflösung bestimmen, wenn man eine abgemessene Menge jener Lösung ins Sieden bringt und so lange von dieser hinzutropft, bis sie völlig entfärbt ist und ein Tropfen davon Blutlaugensalz nicht mehr röthet. 10 Mischungsgewichte Kupfervitriol werden von 1 Mischungsgewicht wasserfreien Krümelzuckers zu Kupferoxydul reducirt. Silbersalze mit Krümelzucker und Aetzlaug gekocht werden dagegen zu metallischem Silber reducirt. Der Krümelzucker schmilzt bei  $+100^{\circ}$  C. unter Verlust von  $2\text{H}$ , die er aber allmählig aus der Luft wieder aufnimmt; bei  $140^{\circ}$  C. bläht er sich unter Abgabe von  $3\text{H}$  auf und wird zu Caramel,  $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{O}^9$ , einer schwarzen, glänzenden, unschmelzbaren Masse, die geschmacklos, mit dunkelbrauner Farbe in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist, in höherer Temperatur aber mit Hinterlassung von Kohle zersetzt wird. — Den Krümelzucker kann man aus körnigem Honig durch Ausziehen des Fruchtzuckers mit kaltem und Krystallisiren aus kochendem Alkohol rein darstellen. Im Grossen bereitet man ihn, wie den Stärkesyrup, aus Stärke, nur setzt man das Kochen mit Schwefelsäure bis zur gänzlichen Zerstörung des Dextrins fort und dampft alsdann stärker ein. Er entsteht überhaupt aus dem Fruchtzucker, wenn dieser allmählig fest wird, wie in altem Honig, in getrockneten süssen Früchten u. s. w.

c. Der Rohrzucker,  $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{10} + \text{H}$  (isomerisch mit Gummi), krystallisirt in farblosen, zwei- und eingliedigen, harten Krystallen, die schwerer als Wasser sind, sehr süss schmecken, in  $\frac{1}{3}$  kalten und weniger heissen Wassers zur fadenziehenden Flüssigkeit löslich sind, sich in Alkohol aber nur lösen, wenn er wässrig ist. Seine Auflösung ist optisch stärker rechts drehend als die des Krümelzuckers; durch längeres Kochen verliert sie aber neben der Krystallisationsfähigkeit zugleich das optische Drehungsvermögen (Syrupszucker). Wenn daher nur krystallisirbarer und unkrystallisirbarer Rohrzucker in Auflösungen vorhanden sind, so kann man bei gleichem specifischem Gewichte der Lösungen aus der Stärke des Drehungsvermögens auf den Gehalt an krystallisirbarem Rohrzucker schliessen (optische Zuckerprobe). Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Rohrzucker unter Schwärzung zersetzt; verdünnte anorganische und selbst stärkere organische Säuren wandeln ihn schon bei längerer Berührung und schneller beim Erhitzen in Fruchtzucker um, bei langem Kochen mit verdünnten anorganischen Säuren und gegen Salpetersäure verhält er sich wie Krümelzucker. Er verbindet sich mit Basen und Salzen; seine unlösliche Bleiverbindung ist  $\text{Pb}^2\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{10}$ , mit Kalkerde und Kochsalz giebt er sehr leicht lösliche, nicht süsse Verbindungen. Durch die Einwirkung der stärkern Basen wird er nur langsam in Glucinsäure umgewandelt, daher kann man ihn kurze Zeit ohne Veränderung selbst mit Alkalien aufkochen, wodurch er sich vom Krümelzucker wesentlich unterscheidet. Auch giebt er wie dieser mit Kupfervitriol und Kali eine blaue Auflösung, die aber nicht schon beim Erwärmen, sondern erst beim Kochen Kupferoxydul abscheidet. Hierauf gründet sich eine quantitative Bestimmung des Rohr- und Krümelzuckergehalts in einer gemeinschaftlichen Auflösung. Man setzt zuerst zu der mässig erwärmten Zuckerlösung die S. 365 erwähnte Probeflüssigkeit, dann kocht man nach dem Filtriren die Lösung mit verdünnter Säure und probirt nun noch einmal. Die erste Probe giebt die Menge des Krümel-, die letztere die des Rohrzuckers an. Auch reducirt der

Rohrzucker wie der Krümelzucker Silbersalze beim Kochen mit Alkali zu Metall. Bei  $+ 160^{\circ}$  C. schmilzt er ohne Wasserverlust zur amorphen, glasartig erstarrenden Masse (Gerstenzucker), die aber nach längerer Zeit undurchsichtig und krystallinisch wird; bei  $+ 220^{\circ}$  C. giebt er unter Entwicklung von  $2\text{H}$  Caramel. — Der Rohrzucker findet sich aufgelöst im Saft des Zuckerrohrs, der Runkelrüben, Mohrrüben, mehrerer Ahornarten (Zuckerahorn), Palmen u. s. w. Er kann nicht künstlich dargestellt werden, wird aber hauptsächlich aus dem Zuckerrohr und den Runkelrüben gewonnen. Aus ersterem erhält man ihn durch Auspressen des Saftes, Erhitzen mit Kalk (zur Abscheidung des Pflanzenalbumins) und Eindampfen, worauf er als körnige Masse (Rohrzucker) anschießt, von der man durch Ablaufenlassen den unkrystallisirbaren Zucker, Zuckerkalk u. s. w. (die Melasse) trennt. Die Melasse verwendet man zur Rumfabrikation. Aus Runkelrüben (weissen Zuckerrüben) gewinnt man zuerst den Saft durch Zerreiben und Auspressen (Pressverfahren) oder Zerschneiden und Auslaugen (Macerationsverfahren), Läutern durch Erhitzen mit Kalk (zur Beseitigung des Albumins), Entfernen des überschüssigen Kalks und Zersetzung des Zuckerkalks durch Kohlensäure, Eindampfen, Filtration durch gekörnte Knochenkohle und Eindampfen zur Krystallisation. Die abfließende Melasse, aus der man durch mehrmalige Verkochung noch den darin gelösten krystallisirten Zucker zu gewinnen sucht, giebt zuletzt ein zur Versüssung nicht geeignetes, salzreiches Product, das zur Spiritusbereitung dient.

d. Der Milchzucker,  $\text{C}^{12} \text{H}^{24} \text{O}^{12}$ , bildet weisse, harte, vierseitige Säulen, die schwerer als Wasser sind, sich in 6 Theilen kalten und 3 kochenden Wassers, aber nicht in Alkohol lösen und in wässriger Auflösung optisch rechts drehend sind. Mit verdünnten Säuren gekocht verwandelt er sich in Fruchtzucker; mit Salpetersäure giebt er Schleimsäure. Er verbindet sich auch mit Basen, und reducirt mit Kupfervitriol und Kali erwärmt den erstern zu Kupferoxydul; seine Umwandlung in huminsäureähnliche Substanzen durch Kochen mit Alkalien erfolgt aber nicht so leicht, wie die des Krümelzuckers. Durch gelindes Erhitzen wird er zuerst unter Verlust von  $2\text{H}$  zersetzt, später erfolgt die Bildung von Caramel. — Der Milchzucker ist nur in der Thiermilch vorhanden und kann nicht künstlich erzeugt werden. Aus ersterer stellt man ihn dar, wie S. 354 angegeben.

## 6. Der Inosit.

Der Inosit,  $\text{C}^{12} \text{H}^{24} \text{O}^{12} + 4\text{H}$ , krystallisirt zwei- und eingliedrig in farblosen, an der Luft verwitternden Krystallen, die süß schmecken, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether unlöslich sind, bei  $+ 100^{\circ}$  C.  $4\text{H}$  verlieren und in noch höherer Temperatur unzersetzt schmelzen. Er lässt sich nicht mit Basen verbinden, wird durch kochende verdünnte Säuren und Alkalien nicht verändert, reducirt auch nicht Kupferoxydul aus Kupfervitriol und Kalilauge. Ebenso wenig ist er der Gährung fähig. Wird er mit Salpetersäure fast zur Trockne verdunstet und dann mit Ammoniak und Chlorcalcium versetzt, so nimmt der Rückstand eine lebhaft Rosenfarbe an. — Er kommt nur im Muskelfleische und besonders im Herzmuskel vor, aus denen man ihn darstellt durch Zerhacken, Ausziehen mit Wasser, Erhitzen (um Albumin fortzuschaffen); Fällen der Phosphorsäure durch Barytwasser, Auskrystallisiren



des Kreatins, Versetzen der Mutterlauge mit Schwefelsäure und Alkohol, wodurch zuerst schwefelsaures Kali und dann Inosit anschiessen.

Veränderungen der Kohlenhydrate durch den Einfluss der Säuren und Alkalien, der Fäulniss und Verwesung, der Gährung und der trockenen Destillation.

Durch lange fortgesetztes Kochen von Stärke, Dextrin, Gummi und den verschiedenen Zuckerarten mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, oder durch Schmelzen von Cellulose oder jenen Stoffen mit Alkalien unter Zutritt der Luft erzeugen sich braune, in Wasser sehr schwer oder unauflösliche Substanzen, die sogenannten Huminkörper. Dieselben oder ihnen sehr ähnliche Stoffe entstehen aus den genannten und vielen andern organischen Verbindungen, auch den Proteinsubstanzen (s. S. 357), durch die Prozesse der Fäulniss, Verwesung und trockenen Destillation, finden sich daher in der Dammerde (Ackererde), im vermoderten Holze, dem Torfe, den Braunkohlen, dem Russ und Theer. Sie sind sämmtlich amorph und von brauner oder braunschwarzer Farbe, zum Theil in Alkalien löslich und daraus durch Säuren fällbar, ausgezeichnet durch ihre grosse Verwandtschaft zum Ammoniak, das sich ihnen nicht durch Alkalien vollständig entziehen lässt, wie Ulminsäure,  $C^{40}H^{28}O^{12}$ , und Huminsäure,  $C^{40}H^{24}O^{12}$ ; zum Theil in Alkalien unlöslich, aber durch längere Berührung mit denselben in jene verwandelbar, wie Ulmin,  $C^{40}H^{32}O^4$ , und Humin,  $C^{40}H^{30}O^{15}$ . Jene Säuren kommen immer mit Ammoniak, zum Theil auch mit andern Basen verbunden in fruchtbarem Acker-, Wiesen- und Waldboden vor, werden aus vegetabilischen und animalischen Körpern, zumal in Berührung mit starken Basen bei der Verwesung leicht erzeugt und sind wie die porösen, Ammoniak und Wasser ansaugenden indifferenten Huminkörper (Ulmin und Humin) Hauptbedingungen der Fruchtbarkeit des Bodens, da sie einmal den Pflanzenwurzeln die Elemente zur Bildung der wichtigsten organischen Verbindungen in löslicher Form darbieten, dann aber auch zur Erhaltung der Feuchtigkeit des Bodes beitragen.

Als Verwesungsproducte organischer Körper sind auch die Quellsäure,  $C^{24}H^{24}O^{16}$ , und die aus ihr durch Luftberührung entstehende Quellsäure,  $C^{48}H^{24}O^{24}$ , zu erwähnen, von denen jene eine gelbliche, diese eine braune amorphe Masse ist, beide löslich in Wasser und Alkohol, säuerlich zusammenziehend von Geschmack, Lackmuspapier röthend; beide kommen stets mit Ammoniak und oft noch andern Basen verbunden vor, finden sich im Quell- und Flusswasser, der Ackererde, im Raseneisenstein. Auch sie tragen wesentlich zur Fruchtbarkeit des Bodens bei.

Die Braunkohlen sind ein Vermoderungsproduct urweltlicher Bäume (phanerogamischer Gewächse) unter Luftabschluss. Sie sind von brauner oder schwarzbrauner Farbe, enthalten nicht selten Humuskörper, und mehr Kohlen- und Wasserstoff, aber weniger Sauerstoff als Holz. Ihre Entstehung aus Holz muss mit Kohlensäureentwicklung verbunden gewesen sein. Beim Glühen liefern sie eine Koke von der Gestalt der Braunkohle.

Die Steinkohlen sind ein ähnliches Vermoderungsproduct, stammen aber von urweltlichen Kryptogamen (baumartigen Farrn) ab, woher ihr Stickstoffgehalt. Sie sind von schwarzer Farbe und mehr oder weniger glänzend. Bei ihrer Entstehung hat sich ungleich mehr Kohlensäure entwickelt, als bei der der Braunkohlen, auch zugleich Grubengas, das sich noch in den Klüften der Steinkohlen häufig eingeschlossen findet. Sie sind bedeutend kohlenstoff-

und wasserstoffreicher und sauerstoffärmer als das Holz. Bei der Erhitzung zeigen sie oft eine Art unvollkommener Schmelzung, wobei sie sich aufblähen (Backkohlen); bei geringem Wasserstoffgehalte kleben sie auch nur oberflächlich zusammen, oder auch das nicht einmal (Sinter- und Sandkohlen).

Die reinen Kohlenhydrate sind für sich der Fäulniss nicht fähig, gehen aber in Berührung mit sich zersetzenden Proteinsubstanzen, wie schon oben S. 361 beim Holze erwähnt, ebenfalls Veränderungen ein. Kleister, Dextrin, Zucker und Inosit werden, im feuchten oder aufgelösten Zustande mit faulenden Proteinstoffen zusammengebracht, in Milch-, Propion-, Buttersäure und andere umgewandelt, wobei der Zucker gewöhnlich noch Mannit und Pflanzenschleim giebt. Jene organischen Säuren entstehen daher schon aus zuckerhaltigen Nahrungsmitteln durch Berührung mit der Magenschleimhaut im Magen; ebenso bei der Zubereitung des Sauerkrauts, der saueren Gurken u. s. w., die man mässig gesalzen, um den Fortgang der Fäulniss zu verlangsamen, sich selbst überlässt.

Von besonderem Interesse ist die Veränderung, welche der Zucker in Berührung mit Hefe erleidet, und die Gährung (Weingährung) genannt wird. Die Bedingungen, unter denen dieselbe erfolgt, sind: eine gewisse Wassermenge, welche am zweckmässigsten die vierfache von der des Zuckers ist, ein Quantum Hefe, das etwa nur 1 pct. von der Zuckermenge zu betragen braucht, endlich eine Temperatur, die nicht unter  $+ 5^{\circ}$  C. und nicht über  $+ 25^{\circ}$  C. liegen darf. Bei einer grösseren, als der angegebenen Zuckermenge wird die Zersetzung der Hefe und damit ihre gährungerregende Wirkung verhindert, denselben Erfolg haben alle fäulnisswidrigen Mittel (s. S. 358), ferner auch Substanzen, welche die Hefe auflösen, wie Alkalien; in diesem Falle, sowie durch zerriebene Hefe wird die Fäulniss eingeleitet. Eine zu grosse Hefenmenge, besonders wenn auch zugleich die Temperatur die obere Grenze beträgt, oder sie überschreitet, veranlasst eine weitergehende Veränderung in Essigsäure u. s. w. Sind die aufgeführten Gährungsbedingungen aber vorhanden, so zerfällt der Frucht- und Krümelzucker, und zwar jener unter immer schwächer werdender Links-, dieser unter geringer werdender Rechtsdrehung, der Rohr- und Milchezucker aber, indem sie zuvor sich in Fruchtzucker umändern, in Alkohol und Kohlensäure,  $C^{12}H^{24}O^{12} = 2C^4H^{12}O^2 + 4\bar{C}$ , wobei ein kleiner Theil des Zuckers zugleich Homologe des Alkohols (Amylalkohol), und wenn organische Säuren oder saure Salze organischer Säuren gegenwärtig waren, zusammengesetzte Aetherarten erzeugt. Die Gährung kann aber auch ohne Hefenzusatz in solchen zuckerhaltigen Flüssigkeiten erfolgen, in denen gelöste Proteinstoffe vorhanden sind, wenn ein Theil der letztern durch Luftberührung sich in Hefe verwandelt hat. In diesem Falle erzeugt sich während der Gährung auf Kosten der gelösten Proteinstoffe neue Hefe, die zur Erregung der Gährung in andern zuckerhaltigen Lösungen benutzt werden kann. Je nach der bei der Gährung stattfindenden Temperatur wird dieselbe Ober- oder Untergährung genannt; bei jener, welche von stürmischerer Gasentwicklung begleitet ist und daher früher endet, erhebt sich die Hefe bis zur Oberfläche der gährenden Flüssigkeit (Oberhefe), bei dieser dagegen, bei welcher eine langsamere Gasentwicklung stattfindet, mithin auch der Process länger dauert, lagert sich die Hefe am Boden des Gefässes ab (Unterhefe,

vergl. auch S. 346). Die Obergärung tritt gegen die obere, die Untergärung gegen die untere Grenze der oben angegebenen Temperaturgrade ein.

Die durch Gärung aus zuckerhaltigen Körpern bereiteten alkoholhaltigen Flüssigkeiten sind Wein, Bier und Branntwein.

Wein gewinnt man aus Weintrauben oder Aepfeln. Die Weintrauben werden abgebeert, ausgepresst (gekeltert) und der Saft (Most) entweder in lose verspundeten Fässern oder in offenen Kufen in Kellern bei einer Temperatur von  $+ 10^{\circ} - 12^{\circ}$  C. der Gärung überlassen. Um Rothwein zu erhalten setzt man dem Moste ein Quantum Schalen (Trester) von rothen Trauben zu. Bei der Gärung auf Fässern dauert dieselbe etwa 6 Wochen, bei der auf Kufen 8 bis 14 Tage; in letzterm Falle wird täglich mehrmals die gesunkene Hefe aufgeführt. Bei letzterm Verfahren werden alle im Wein vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandtheile, welche durch Luftberührung das Kahmigwerden des erzeugten Weins veranlassen, vollständig entfernt. Die in den Gärungsgefäßen sich ablagernde Weinhefe, welche viel zweifach-weinsaures Kali (Weinstein) und in geringerer Menge andere Salze des Mostes enthält, giebt getrocknet und zu Asche gebrannt eine gute Pottasche (Drusenasche), kann aber als Gärungsmittel nicht benutzt werden. Den von den Hefen abgezogenen Wein läßt man auf spundvoll gehaltenen, fest verspundeten Fässern noch längere Zeit lagern; wodurch sich durch langsame Nachgärung die den Geschmack und Geruch (Bouquet, Blume) des Weins bedingenden zusammengesetzten Aetherarten entwickeln. In diesen Lagerfässern, in denen sich der Alkoholgehalt fortwährend langsam vermehrt, setzt sich dann auch der dadurch schwerer löslich werdende Weinstein in krystallisirten Krusten ab (roher Weinstein). Der Wein enthält Zucker, Gummi, Farbstoff, häufig auch noch etwas Proteinsubstanz, Salze, darunter hauptsächlich Weinstein, die seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack veranlassenden Aetherarten und als Hauptbestandtheil 10 bis 12 pct. Alkohol, bei leichten Weinen häufig auch noch weniger, selten aber mehr. Weine, welche 20 bis 25 pct. Alkohol enthalten, sind mit Spiritus versetzt. Süsse Weine sind entweder solche, die aus Most dargestellt wurden, der nur wenig Hefe bildende Proteinsubstanz und wenig saure Salze enthielt, oder solche, denen absichtlich Zucker oder eingekochter Most zugesetzt worden ist, welches letztere man an der braunen Färbung erkennen kann. Moussirende Weine werden vor vollendeter Gärung auf Flaschen gefüllt, auf dem Pfropfe stehend der Nachgärung überlassen, durch Lüften des Pfropfes die abgelagerte Hefe beseitigt, schnell mit Zuckersyrup nachgefüllt und fest verschlossen.

In ähnlicher Weise wie den Traubenmost behandelt man den Aepfelmast, den man durch Zerkleinern der Aepfel auf einer Obstmühle und Pressen darstellt, und gewinnt daraus durch freiwillige Gärung den Aepfelwein, der durch freie Aepfelsäure einen sauern Geschmack hat, als der Traubenwein, und dem die Aetherarten des letztern abgehen.

Andere, zum Theil sehr unreinlich bereitete berauschende Getränke sind diejenigen, welche von manchen Völkern aus Honig, Milch und Stärke dargestellt werden und die wegen der dabei stattfindenden Vorgänge interessant sind. Honigwein (Meth) wird in Skandinavien, Russland u. s. w. aus Honig, der mit Wasser stark verdünnt worden, durch freiwillige Gärung dargestellt, wobei die Proteinsubstanz des Honigs zur Hefe wird; Milch, namentlich Stuten- und Kameelmilch, giebt in ledernen, nie gereinigten Säcken, unter

öfterem Umschütteln einer nicht zu niedrigen Luftwärme überlassen, unter Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von Caseinklumpen, den alkoholhaltigen säuerlichen Kumyss der Tartaren und Kalmücken, wobei das durch Luftberührung in Ferment verwandelte Casein die Hefe ausmacht; von Cassave gebackene Kuchen, welche Stärke und Dextrin enthalten, liefern gekaut und in einen Trog gespiesen bei der Temperatur des tropischen Amerika's durch die Einwirkung des Speichelstoffs eine zuckerhaltige Flüssigkeit, in der zugleich durch Gährung Alkohol entsteht, und die von wilden Völkern Guianas (Macusis) als berauschendes Getränk (Paiwari) geliebt wird. Hierbei spielt der Speichel nicht nur die Rolle des Zuckerbildners, sondern auch die der Hefe. Allen diesen Flüssigkeiten mischen sich aber ausser den Gährungsproducten auch die der Fäulnis bei.

Bier ist ein aus gekeimter Gerste (Malz) bereitetes Getränk. Die Malzung der Gerste bewirkt man durch Einweichen derselben in Wasser, Aufschütten in Haufen, wobei sich die Keime entwickeln, nachdem durch das entstehende Diastas die Stärke in Dextrin und Zucker umgewandelt worden, und Trocknen der bis zu einem gewissen Grade ausgewachsenen Körner bei niedrigerer oder höherer Wärme auf der Darre (weisses, gelbes und braunes Malz). Das geschrotene Malz wird mit warmem Wasser durchgearbeitet (eingemaischt), dadurch der Zuckergehalt erhöht, die süsse Flüssigkeit (Würze) von dem Malzrückstand (Trebern) getrennt und mit Hopfen (Kätzchen von Humulus Lupulus) in der Braupfanne gekocht, wodurch sich das flüchtige Oel und der bittere Extractivstoff des letztern darin lösen. Nach dem Abkühlen der gehopften Würze auf grösseren flachen, an luftigem Orte gelegenen Gefässen (Kühlschiffen) bis zu angemessener Gährungstemperatur, lässt man sie in die Gährungsbottiche ablaufen und versetzt (stellt) sie mit Hefe. Es tritt nun nach Maassgabe der Temperatur eine schneller verlaufende Obergährung oder eine langsamere Untergährung ein, nach deren Vollendung das Bier eine kürzere oder längere Nachgährung auf dem Fasse durchzumachen hat. Die langsam sich entwickelnde Kohlensäure stösst die Hefe aus dem Spund und hält die Berührung der Luft ab. Früher, als die Nachgährung beendet ist, auf Flaschen gefüllt, wird auch das Bier moussirend. Der Alkoholgehalt beträgt bei verschiedenen Bieren 3 bis 7 pct., ausserdem enthält das Bier Fruchtzucker, Dextrin, bitteren Extractivstoff des Hopfens und braunen des Malzes, flüchtiges Hopfenöl, Salze, kleine Mengen Proteinstoffe und Kohlensäure.

Die Oberhefe und Unterhefe benutzt man als Gährungsmittel, erstere auch zu Backwaaren und zur Darstellung von Presshefe. Das Hefenquantum sucht man bei der fabrikmässigen Bereitung derselben durch Zusatz von solchen Körpern zu gährenden Maischen zu mehren, die lösliche Proteinstoffe (Pflanzenalbumin) enthalten (z. B. rohe Kartoffeln). Nach dem Ablauf der Flüssigkeit auf Filtrirsäcken wird der Inhalt derselben ausgepresst.

Branntwein ist ein alkoholhaltiges, durch Destillation in Gährung versetzter zuckerhaltiger Flüssigkeiten dargestelltes Getränk. Theils benutzt man dazu die im Obigen erwähnten alkoholhaltigen Flüssigkeiten oder Abfälle derselben, wie trüben Wein, Weinhefe, trübes Bier, durch Auspressung der Unterhefe oder Presshefe gewonnene Flüssigkeit, theils versetzt man erst zuckerhaltige Auflösungen in Gährung, wie verdünnte Rohr- oder Runkelrüben-

zuckermelasse, mit Wasser vermengte Trester, Treberaufguss, zerquetschte saftreiche Früchte (wie Kirschen, Pflaumen, Pfirsiche); theils wendet man dazu stärkehaltige Körper, wie Getreide, Reis, Kartoffeln, an, verwandelt zuvor ihren Stärkegehalt in Zucker (durch Einmaischen), bringt die zuckerhaltige Masse zum Gähren und destillirt dann davon den verdünnten Alkohol ab. Die bekannteren unter den auf die angegebenen Weisen gewonnenen Branntweine führen die Namen Franzbranntwein, Rum, Kirschwasser, Kornbranntwein, Arak, Kartoffelbranntwein; sie unterscheiden sich durch den Geschmack, der durch kleine Beimengungen von zusammengesetzten Aetherarten, blausäurehaltigem Bittermandelöl, Amylalkohol (Fuselöl) und andern durch die Gährung entstandenen Körpern bedingt ist. Am wichtigsten ist unter ihnen wegen ihrer Darstellung der Korn- und Kartoffelbranntwein.

Kornbranntwein wird aus Roggen, Weizen und Gerste und zwar am besten aus einem Gemenge von 3 Theilen der einen und 1 Theil der andern Getreideart gewonnen. Das feingeschrotene Branntweinmaterial wird mit zerquetschtem grünen (ungedarrtem) Malz versetzt und mit lauwarmem Wasser durch Rühren gleichförmig durchfeuchtet (eingeteigt), darauf durch Wasserdampf bis zur Temperatur der Zuckerbildung gebracht (gaar gebrannt), und nach Vollendung der letztern so schnell als möglich abgekühlt, was theils durch Bewegung auf dem Kühlschiff, theils durch Zusatz von kaltem Wasser (Zukühlen) bewirkt wird. Die in die Gährungsbottiche gebrachte Maische wird nun mit dem Ferment gestellt. Als solches benutzt man beim Beginne der Brennerei Bierhefe, später in einem kleinen Maasstabe hergestellte Maischen, die mit abgeschöpfter gährender Maische versetzt, und wenn sie in voller Gährung sind, wozu wegen der stärkern Abkühlung bei kleinerem Volum eine längere Zeit erforderlich ist, der nächsten Maische als Gährung zugegeben werden (künstliche Hefe). Die Gährung, welche in 3 bis 4 Tagen vollendet ist, beginnt mit weissem Schaum am Rande des Gefässes, treibt unter heftigerer Entwicklung des kohlen-sauren Gases die dickflüssige Maische stark in die Höhe, wesshalb der nöthige Steigraum gelassen werden muss, und endet mit dem Zusammensinken, worauf zur Destillation geschritten wird. Diese wird in zusammengesetzten Apparaten vorgenommen, die durch Dampf geheizt werden, in denen sich die andern, minder flüchtigen Bestandtheile der Maische, wie flüchtige Fettsäuren, Aetherarten, flüchtiges Oel und Essigsäure fast vollständig niederschlagen, so dass schon ein reiner, starker Spiritus durch das Schlangenrohr abläuft. Mit gypsfreiem Wasser verdünnt giebt er den Branntwein. Der an Proteinstoffen reiche, aber auch Fäulnisproducte, wie Milchsäure, enthaltende Destillationsrückstand (Schlämpe) ist ein nahrhaftes Viehfutter. — Zum Kartoffelbranntwein werden die Kartoffeln mit Dampf gekocht, dann durch Quetschwalzen zerkleinert und unter Zusatz von grünem Malze, wie oben beschrieben, eingemaischt. Zum Stellen bedient man sich ebenfalls künstlicher Gährmittel, auch wird die Destillation in denselben Apparaten verrichtet, aber die in ihnen sich condensirenden Nebenbestandtheile haben zum Theil eine ganz andere Natur. Der Hauptbestandtheil des Kartoffelfuselöls ist ein Homologe des Alkohols, der Amylalkohol, der flüchtiger ist, als das Fuselöl des Kornbranntweins und daher auch reichlicher in den ablaufenden Spiritus übergeht. Man reinigt den Kartoffelspiritus daher durch nochmalige Destillation (Rectification), theils unter Zusatz von Natronlauge, theils durch Behandlung mit Laubholzkohle.

Auch bei der Bereitung des Brodes kommt ein Gährungsprocess vor. Der aus Mehl und Wasser hergestellte Teig wird nämlich mit einem Fermente (Presshefe oder Sauerteig) durch Kneten innig vermengt einer höheren Luftwärme ausgesetzt, wodurch der im Mehl vorhandene Zuckergehalt sich in Alkohol und Kohlensäure zersetzt und den Teig auflockert (gehen macht); durch das nachherige Ausbacken verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen zugleich Alkohol und etwas Essigsäure.

Die trockene Destillation der Kohlenhydrate giebt eine grosse Anzahl verschiedenartiger Producte. Man hat sie erst bei wenigen derselben und auch da noch nicht einmal vollständig kennen gelernt. Zu den am genauesten untersuchten Destillationsprocessen gehört der des Rohrzuckers. Dieser giebt, wie oben aufgeführt, zuerst Wasserdämpfe, indem er in Caramel verwandelt wird, bei höherer Temperatur zerlegt sich aber der letztere und es destillirt anfänglich eine gelbliche Flüssigkeit von einem die Augen reizenden Geruche über, die später immer brauner und dickflüssiger wird, worauf bei herankommener Glühhitze zuerst Kohlensäure, dann auch Kohlenoxyd und leichtes Kohlenwasserstoffgas erscheinen und eine aufgeblähte Kohle zurückbleibt. Die übergegangene trübe Flüssigkeit trennt sich in der Ruhe in eine gelbgefärbte saure, wässerige Schicht (Theerwasser) und eine braune, dickflüssige, darin zu Boden sinkende (Theer). In beiden herrschen Körper vor, welche ihrer Mischung nach noch zu den Kohlenhydraten gehören, in jener nämlich Essigsäure,  $\text{H C}^4 \text{H}^6 \text{O}^3$ , und mit Assamar,  $\text{C}^{20} \text{H}^{22} \text{O}^{11}$ , gepaarte Essigsäure, in dieser Furfurol,  $\text{C}^{10} \text{H}^8 \text{O}^4$ , gemengt mit weitem Zersetzungsproducten dieser Körper, wohin die flüchtigen Stoffe Aldehyd, Aceton, Ameisensäure, ferner braunes Harz (Brandharz), die theilweise Geruch und Farbe des Destillats bedingen, zu rechnen sind.

Diesen ähnlich, nur noch mannigfaltiger, sind die Producte der trockenen Destillation des Holzes, das nach seiner Art ein verschieden gemengter Körper ist, wesshalb auch verschiedene Holzarten verschiedene Producte liefern. Auch das Holz giebt saures Theerwasser (rohe Holzsäure) von rothbrauner Farbe, theils flüchtige, theils nur mechanisch mitgerissene Körper enthaltend, und braunen Theer mit Hinterlassung von Kohle. Der Hauptbestandtheil der rohen Holzsäure ist auch hier Essigsäure, theils frei, theils gepaart mit Assamar, ausserdem Pyrogallussäure, Holzgeist (Methylalkohol), essigsaurer Methyläther, Aceton, Aldehyd; der Theer enthält vorzüglich Furfurol, ausserdem Kreosot, Kapnomor und harzartige Körper. Dann kommen in beiden flüchtige Brandöle vor, welches flüssige und selbst feste Kohlenwasserstoffe verschiedener Mischung und verschiedenen Siedepunkts sind, wie Toluol, Cumol, Paraffin, Chrysen, Pyren und andere. Durch Destillation des Theers in nicht zu hoher Temperatur bleibt das aus Harzen und huminähnlichen Körpern bestehende Pech im Rückstande.

Die Producte der trockenen Destillation der Braunkohlen ähneln mehr oder weniger den aus Holz gewonnenen; es sind darunter flüchtige flüssige Kohlenwasserstoffe und feste, unter letzteren namentlich Paraffin, das man behufs der Anwendung zu Lichtern im Grossen daraus darzustellen angefangen hat.

Abweichender zeigen sich die Destillationsproducte der Steinkohlen, weil diese wesentlich stickstoffhaltig sind. Das Theerwasser reagirt alkalisch und

enthält kohlenensaures Ammoniak, Cyan- und Schwefelammonium, Phänylsäure und die Basen Pyrrolin, Anilin, Picolin, Leukolin, welche auch, wie die flüssigen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Cumol und andere, sowie das feste Naphthalin und harzartige Körper im Theer vorkommen. Durch Rectification des Theers erhält man ein dünnflüssiges farbloses flüchtiges Oel, das als Lösungsmittel des Kautschuks und als Beleuchtungsmaterial (sogenanntes Camphin) benutzt wird. Als Begleiter der flüssigen Destillationsproducte der Steinkohlen treten die zur Beleuchtung und Heizung verwendeten Gase auf, unter denen Sumpfgas und ölbildendes Gas, gemengt mit den flüchtigsten Bestandtheilen des Theerwassers und Theers und mit Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas, die Hauptkörper ausmachen (vergl. S. 88).

Der Destillationsprocess der Kohlenhydrate giebt andere Producte, wenn man denselben mit einem innigen Gemenge von starken Basen und organischer Substanz bei langsam steigender Temperatur vornimmt. Die Kohlenhydrate liefern mit einem grossen Ueberschusse wasserfreier Kalkerde destillirt Aceton und Metaceton (Propionoxyd), während Kohlensäure und Wasser mit der Kalkerde verbunden bleiben; Kohle wird dabei nicht abgeschieden und Gas nicht entwickelt. Mengt man sie aber mit überschüssigem Kalihydrat und etwas Wasser und unterwirft sie der Destillation bei vorsichtig gesteigerter Hitze, so wird ebenfalls ohne Verkohlung, aber mit Wasserstoffgasentwicklung oxalsaures, kohlenensaures, ameisensaures, essigsaures und propionsaures Alkali erzeugt; Cellulose giebt dabei auch Holzgeist (Methylalkohol). (s. S. 360).

### III. Die Fette.

Die Fette finden sich in geringer Menge in allen Theilen des Pflanzen- und Thierkörpers, in grösster Menge sind sie jedoch in den Samen der Pflanzen und bei den Thieren unter der Haut und in der Bauchhöhle im Netze und um die Nieren angesammelt. Pflanzenfette gewinnt man theils durch Ausschmelzen mit Wasser, theils durch Pressen. Fett haltige Samen werden zerrieben (gemahlen), dann erwärmt, um das Fett flüssiger zu machen und das Pflanzenalbumin zum Gerinnen zu bringen, und in Tücher eingeschlagen in Pressen oder unter Stampfen vom Fett befreit; der Rückstand (Oelkuchen) dient als Viehfutter. Thierfett wird zerschnitten und mit Wasser ausgeschmolzen, die rückständige Zellgewebemasse aber ausgepresst; oder es wird zur Lösung des Zellgewebes mit Wasser geschmolzen, das etwas Schwefelsäure oder Aetzlauge enthält.

Die Fette sind bei der Luftwärme entweder feste und harte (Talg, Cacao butter, Walrath, Wachs), weiche und schmierige (Butter, Schmalz, Palmöl) oder flüssige (Oele, Thran) Körper, die festen und weichen schmelzbar ohne Zersetzung, die flüssigen in niedriger Temperatur erstarrend; im völlig reinen Zustande haben sie weder Farbe, noch Geruch und Geschmack, auch keine Reaction auf Lackmuspapier, gewöhnlich aber unterscheiden sie sich in jenen drei Eigenschaften von einander durch kleine, bisweilen sehr hartnäckig anhängende Beimengungen. Im flüssigen Zustande fühlen sie sich zwischen den Fingern schlüpfrig (fettig) an, und geben auf geleinmtem Papier einen durchscheinenden, auch beim Erhitzen nicht verschwindenden Fleck. Sie sind leichter als Wasser und schwerer als 0,9, lösen sich in Wasser nicht auf, in Alkohol nur schwer, in Aether und flüchtigen Oelen aber leicht.

Fast alle Fette bestehen aus Gemengen von fettähnlichen Körpern verschiedener Mischung und ungleicher Schmelzbarkeit, deren Trennung vollständig zu bewirken äusserst schwierig ist. Annäherungsweise geschieht sie durch Auspressen oder Behandeln des starren Fettes mit kaltem Aether, wodurch der schwerer schmelzbare Gemengtheil zurückbleibt; oder durch Lösen in kochendem Alkohol, wobei der schwerer schmelzbare Gemengtheil sich zuerst absetzt. Die so gewonnenen einfachen Fette sind meist gepaarte Verbindungen eines noch nicht isolirt dargestellten organischen Oxyds, des Lipyloxyds,  $C^6 H^8 O^2$ , mit stickstofffreien organischen Säuren (Fettsäuren), in einigen Fällen vertreten die ebenso wenig isolirbaren Oxyde, das Cetyloxyd,  $C^{32} H^{66} O$  (im Walrathe), das Cerotyloxyd,  $C^{54} H^{110} O$ , und das Melissyloxyd,  $C^{60} H^{122} O$  (beide im Wachse) die Stelle des Lipyloxyds. Am seltensten sind Fette, denen gepaarte Zusammensetzung fehlt (z. B. Cholesterin), die man also als einfache organische Oxyde zu betrachten hat; sie reagiren ebenso neutral, wie die gepaarten Fettsäuren.

Lässt man auf Fette in der Wärme wasserhaltige Alkalien einwirken, so zersetzen sich dieselben, indem die Fettsäuren sich mit dem Alkali verbinden und der Paarling unter Wasseraufnahme frei wird. Aus dem Lipyloxyd entsteht auf diese Weise Glycerin, aus dem Cetyloxyd Aethyl, aus dem Cerotyloxyd Cerotin und aus dem Melissyloxyd Melissin. Die fettsauren Alkalien bilden die in Wasser löslichen Seifen, daher nennt man den Zersetzungsprocess der gepaarten Fette durch Alkalien die Verseifung (Saponification). Durch längeres Erhitzen der Fettsäuren mit Glycerin in verschlossenen Gefässen bei  $+ 200^{\circ} C.$  werden die Fette wieder hergestellt. Nicht gepaarte Fette lassen sich nicht verseifen.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die gepaarten Fette in ähnlicher Weise, wie die Alkalien; es entstehen Glycerinschwefelsäure und Verbindungen der Fettsäuren mit Schwefelsäure, die sich vollständig mischen (sogenannte saure Seifen), auch sich in kaltem Wasser lösen, durch heisses aber unter Abscheidung der Schwefelsäure und mit Veränderung der Fettsäuren zerfallen.

Durch Kochen mit Salpetersäure geben die Fette eine sehr grosse Anzahl flüchtiger Säuren, nämlich Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Oenanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Kork-, Pimelin-, Adipin-, Lipin-, Bernstein- und Oxalsäure.

Die festen Fette ändern sich an der Luft um so weniger, je härter sie sind, die weichern aber und flüssigen nehmen Sauerstoff auf und gehen entweder unter Erhärtung in harzartige Körper über (trocknende Fette), oder sie werden sauer und übelriechend, indem sie schmierig und weich bleiben (ranzig werden). Im letztern Falle rührt der Geruch sehr oft von freiwerdenden flüchtigen Fettsäuren her, wobei zugleich Glycerin abgeschieden, oder zersetzt wird, ein Vorgang, der durch geringe Beimengungen fermentähnlich wirkender Substanzen begünstigt zu werden scheint.

Bei einer Temperatur von etwa  $+ 300^{\circ} C.$  gerathen die Fette unter Zersetzung ins Kochen und geben eine grosse Menge flüssiger saurer und neutraler Stoffe, denen sich zuletzt auch flüssige und luftartige Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und ähnliche, schweres und leichtes Kohlenwasserstoffgas beimengen. Der durchdringende Geruch rührt hauptsächlich von einem Umwandlungsproducte des Lipyloxyds, dem damit isomerischen Acrol her; unter den sauren Producten finden sich theils flüchtige Fettsäuren, welche in den



Fetten schon enthalten waren, theils solche, wie sie auch durch Oxydation vermittelt Salpetersäure erzeugt werden, und bei ölsäurehaltigen Fetten auch die krystallisirbare Sebensäure. Alle eben erwähnten den Gasen sich beimischenden Kohlenwasserstoffe brennen mit helleuchtender Flamme und werden die Ursache, dass das aus Fetten bereitete Leuchtgas das beste ist, und man sich der Fette überhaupt auch als vorzüglichsten Beleuchtungsmaterials bedient.

Ihrem Consistenzgrade nach ordnen sich die Fette etwa in folgende Reihe: trocknende Oele, nichttrocknende Oele, Butterarten, Talgarten, Wachsarten, Walrath und Cholesterin.

1. Trocknende Oele finden sich nur in Samen, erstarren erst bei sehr niedriger Temperatur und werden, der Luft ausgesetzt, unter starker Sauerstoffverschluckung in glänzende zähe Harze verwandelt, wesshalb sie zu Oelfarben und Firnissen gebraucht werden. Sie bestehen aus vielem oleinsaurem und wenig margarinsaurem Lipyloxyd (Olein und Margarin), werden, mit wenig salpetriger Säure zusammengebracht, nicht verdickt, und geben bei der trockenen Destillation keine Sebensäure.

Einige der nichttrocknenden Oele sind Lein-, Hanf-, Leindotter-, Mohn-, Madia- und Wallnussöl, die theils als Firniss-, theils als Seif-, theils als Speiseöle benutzt werden. Sie sind gewöhnlich gefärbt, meist gelb, Hanföl aber grün. Durch Luft und Licht wird der darin enthaltene Farbstoff allmählig verändert oder zerstört. Leinöl bleicht man behufs der Oelmalerei in flachen mit Glas bedeckten Bleikästen, wodurch auch zugleich der darin enthaltene Pflanzenschleim entfernt wird. Letzteres ist auch der Zweck der Firnissbereitung; man bindet durch Erhitzen mit Bleioxydul oder Schütteln mit einer concentrirten Lösung von basisch-essigsäurem Bleioxydul den Pflanzenschleim, oder zerstört ihn durch Zusatz einer geringen Menge rauchender Salpetersäure zu dem erhitzten Oele, und macht letzteres dadurch leichter trocknend. In noch höherem Grade geschieht dies durch längeres Kochen des Oels, wobei sich Zersetzungsproducte demselben beimischen, es braun und fadenziehend wird; ein so verändertes Oel wird mit Kohle zusammengerieben als Druckerfirniss angewendet. Den Leinölfirniss benutzt man zur Wachstuchfabrikation, zu Oelfarben und Kitten.

Von den übrigen trocknenden Oelen verschieden durch seine Zusammensetzung ist das Ricinusöl aus den Samen von *Ricinus communis*, das dickflüssig und in Alkohol leicht auflöslich ist und purgirend wirkt. Es besteht aus ricinölsaurem mit wenig talgsäurem Lipyloxyd. Mit wenig salpetriger Säure vermischt erstarrt es.

2. Nichttrocknende Oele kommen theils in Samen, theils im Thierkörper vor. Sie erstarren meist schon in höherer Luftwärme, als die trocknenden Oele und werden durch Sauerstoffabsorption ranzig, aber nicht trocken. Sie enthalten fast alle ölsaures und margarinsaures Lipyloxyd (Elaïn und Margarin), einige auch andere gepaarte Fettsäuren; durch wenig salpetrige Säure verdicken sie sich, die ölsäurehaltigen geben bei der trockenen Destillation Sebensäure.

Die wichtigsten nicht trocknenden vegetabilischen Oele sind das Olivenöl, Raps-, Senf-, Buchecker-, Haselnuss-, Mandel-, Erdnuss- und Behenöl; animalische nicht trocknende Oele sind Klauenöl, Eieröl und Thran.

Unter vorstehenden Oelen besteht das Raps- und Senföl aus rapsöl- und erucasäurem Lipyloxyd, Erdnussöl enthält öl- und arachinsäures Lipyloxyd und Behennussöl öl- und behensäures Lipyloxyd. Das Eieröl, das aus öl- und margarinsäurem Lipyloxyd besteht, macht einen Bestandtheil des Eidotters aus, der ausserdem Casein, Albumin, Farbstoff, Cholesterin, Glycerinphosphorsäure und Salze enthält. Der Thran der Seesäugethiere und Fische besteht meist aus ölsäurem und margarinsäurem Lipyloxyd, häufig enthält er valeriansäures und bisweilen döglingsäures Lipyloxyd und Walrath.

Das Rapsöl, das vorzüglich als Brennöl benutzt wird, muss zu diesem Behufe von dem verkohlenden Pflanzenschleim befreit werden. Man rührt das rohe Oel in bleiernen Gefässen mit einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure zusammen, lässt den sich bildenden zähen dunkelbraunen Bodensatz sich vollständig absetzen, und wäscht es dann mit heissem Wasser oder Wasserdampf, worauf das geklärte Oel durch hydrostatischen Druck von unten nach oben durch ein mit trockenem Moos vollgestopftes Gefäss hindurchgetrieben wird.

3. Butterarten finden sich theils im Pflanzen-, theils im Thierkörper und bestehen zum Theil aus ölsäurem und margarinsäurem Lipyloxyd (Elaïn und Margarin); zum Theil enthalten sie auch eigenthümliche gepaarte Fettsäuren.

Einige der wichtigeren vegetabilischen Butterarten sind das Lorbeer-, Palm-, Cocosnussöl und die Muscatbutter; zu den animalischen gehören das Gänse- und Schweineschmalz und die Kuhbutter.

Im Lorbeeröl findet sich als eigenthümlicher Bestandtheil laurostearinsäures Lipyloxyd (Laurostearin), im Palmöl palmitinsäures Lipyloxyd (Palmitin), im Cocosnussöl capron-, capryl-, caprin-, laurostearin-, cocin-, myristin- und palmitinsäures Lipyloxyd, in der Muscatbutter myristinsäures Lipyloxyd, in der Kuhbutter butter-, capron-, capryl-, caprin-, öl- und margarinsäures Lipyloxyd.

Unter diesen Fetten sind mehrere durch beigemengte Farbstoffe gefärbt, z. B. Palmöl hat eine pommeranzengelbe Farbe; man befreit es davon durch Erwärmen auf etwa  $+ 110^{\circ}$  C. und beständiges Aufrühren oder Durchleiten von Wasserdampf von 2 Atmosphären Spannung.

4. Talgarten stammen ebenfalls theils aus dem Pflanzen-, theils aus dem Thierkörper und bestehen meist aus ölsäurem und talgsäurem Lipyloxyd (Elaïn und Stearin).

Zu den vegetabilischen Talgarten gehören die Cacaobutter, das japanische und das virginische Wachs, zu den animalischen der Rinder- und Hammeltalg.

5. Wachsarten sind im Pflanzenkörper sehr verbreitet, machen einen Bestandtheil des Blattgrüns (Chlorophylls) und des Korks aus, sind aber selten zu gewinnen, wie durch das Abschaben der Blätter mancher Palmen und der Stengel des Zuckerrohrs. Das aus den Bauchringen bienenartiger Insecten ausschwitzende und zum Bau der Brutzellen verwendete Wachs, das Bienenwachs, ist das gewöhnlichste, seltener das chinesische Wachs. Es ist ein Product des thierischen Lebens, da die Bienen dasselbe forterzeugen, auch wenn sie mit Honig gefüttert werden.

Das Bienenwachs ist gewöhnlich durch den gelben Farbstoff des Honigs gefärbt und enthält fremdartige Stoffe durch die es weich und zäh ist. Durch Aufgiessen auf eine halb im Wasser sich drehende Holzwalze formt man es in

dünne Bänder und setzt es zwischen Bindfadennetzen der Luft und der Sonne aus, und wiederholt das Umschmelzen und Bleichen so lange, bis es weiss ist. Es ist nun hart, bei 0°C. spröde, darüber immer weicher, bei + 64°C. schmelzbar. Es besteht hauptsächlich aus Cerotinsäure, die sich in siedendem Alkohol löst und daraus beim Erkalten in Flocken absetzt, dann aus in siedendem Alkohol unlöslichem palmitinsäurem Melissyloxyd (Myricin), und einem nicht näher bekannten ölartigen Fett, dem Cerolein.

Das chinesische Wachs, dessen Abstammung von einem Insekt man nur vermuthet, ist weiss und krystallinisch und bei etwa + 80°C. schmelzbar. Es besteht aus cerotinsäurem Cerotyloxyd.

6. Walrath (Sperma Ceti) ist in einem flüssigen Fette in Höhlungen der Schädelknochen einiger Pottfischarten enthalten und setzt sich daraus nach dem Tode dieser Thiere ab; ausserdem findet er sich in geringer Menge in manchen Thranarten. Er ist weiss und durchscheinend, perlmutterglänzend und krystallinisch blättrig; im gereinigten Zustande ist sein Schmelzpunkt + 49°C. Er besteht aus palmitinsäurem Cetyloxyd.

7. Cholesterin,  $C^{84}H^{144}O^3 + 2H$ , kommt nur im Thierkörper vor und bildet einen Bestandtheil der Galle, des Gehirns, des Rückenmarks und der Nerven, des Bluts, Eidotters und der Excremente und macht die Masse der Gallensteine, krankhafter Concretionen in der Galle, aus. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol oder besser aus Aetheralkohol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen oder zwei- und eingliedrigen Krystallen, die beim Erwärmen unter Verlust von  $2H$  milchweiss werden, dann bei + 137°C. schmelzen und bei + 360°C. grösstentheils ohne Zersetzung sich sublimiren. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, den stärksten alkalischen Laugen, wenig löslich in kaltem Alkohol, aber leicht in kochendem und in Aether, auch in Seifbrühe. Durch kochende Salpetersäure giebt es wie die übrigen Fette flüchtige Fettsäuren und im Rückstande gummiartige, zerfliessliche Cholesterinsäure,  $H C^8 H^8 O^4$ .

Der Seifenbildungsprocess. Seifen nennt man im Allgemeinen die Salze der Fettsäuren mit anorganischen Basen, die sich entweder durch directes Zusammenbringen der Säure mit der Base, oder durch Einwirkung der stärksten Basen auf die Fette und Zersetzung der auf diese Weise gewonnenen Seifen durch doppelte Wahlverwandschaft darstellen lassen. Die Seifen der Alkalien sind allein in Wasser löslich, alle andern unlöslich; im gewöhnlichen Leben pflegt man nur erstere mit dem Namen Seifen zu bezeichnen, zu letztern gehört das Pflaster. Die Verseifung kann nur durch eine starke Base in Gegenwart von Wasser geschehen, weil der aus den Fetten sich abscheidende indifferente Paarling durch seine Verwandschaft zum Wasser sich von der Fettsäure trennen lässt. Die verschiedenen Fette lassen sich mit sehr verschiedener Leichtigkeit verseifen; die lilyoxydhaltigen schon durch innige Vermengung des Fetts mit der wasserhaltigen Base, was durch Erwärmung wesentlich gefördert wird, Wachsarten nur durch kochende, starke alkalische Laugen, oder, wie Walrath, durch Schmelzen mit den Hydraten der Alkalien. Die bei der Verseifung sich abscheidenden Paarlinge, die im Moment der Trennung mit Wasser verbunden als Glycerin, Aethyl, Cerotin und Melissin hervortreten, besitzen folgende Eigenschaften.

Glycerin,  $C^6 H^{14} O^5 + \dot{H}$ , ist ein farb- und geruchloser, süßschmeckender Syrup, der mit Wasser und Alkohol mischbar, in Aether unlöslich und nicht gährungsfähig ist, aber an einem temperirten Orte mit Hefe längere Zeit hingestellt Essig- und Propionsäure giebt. Es giebt mit Basen und mit Säuren wenig beständige Verbindungen; unter erstern ist die lösliche Verbindung mit Bleioxydul, unter den letztern zwei gepaarte Säuren, die Glycerinschwefelsäure,  $C^6 H^{14} O^5 \ddot{S} + \dot{H} \ddot{S}$ , und die Glycerinphosphorsäure,  $(\dot{H}^2, C^6 H^{14} O^5) \ddot{P}$ , zu erwähnen. Kochende Salpetersäure verwandelt das Glycerin in Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser, erhitztes Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in ameisenensaures und essigsaures Kali. Bei der Destillation geht ein Theil desselben unverändert über, ein anderer zersetzt sich, was durch wasserfreie Phosphorsäure vollständiger geschieht, in Wasser und Acrol (isomerisch mit Lipyloxyd),  $C^6 H^8 O^2$ , eine farblose, bei  $+ 52^\circ C$ . siedende, Augen und Nase heftig reizende, brennend und beissend schmeckende Flüssigkeit, die in Wasser schwer löslich ist und auf demselben schwimmt, sich in Alkohol und Aether leicht löst, von selbst in ein geruch- und geschmackloses unlösliches weisses Pulver (Disacryl) verwandelt und durch Luftberührung, schneller durch Silberoxyd in eine der Essigsäure ähnliche flüchtige Säure, die Acronsäure,  $\dot{H} C^6 H^6 O^3$ , übergeht. — Das Glycerin löst sich in Wasser auf, wenn man Baumöl mit Bleioxydul und Wasser kocht, wodurch Bleipflaster entsteht; durch Fällen des gelösten Bleioxyduls mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen über Schwefelsäure erhält man das Glycerin in Syrupsform.

Aethal,  $C^{32} H^{66} O + \dot{H}$ , ist eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei  $+ 48^\circ C$ . und lässt sich unverändert destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol; beim Erhitzen mit einem Gemenge von Natronhydrat und Kalkerde giebt es Wasserstoffgas und palmitinsaures Salz. — Man erhält es durch Schmelzen des gepulverten Walraths mit krystallisirtem Kalihydrat in gelinder Wärme, Auflösen in Wasser, Fällen durch Chlorcalcium, Auswaschen und Trocknen, Ausziehen mit Aether und Abdestilliren des letztern.

Cerotin,  $C^{54} H^{110} O + \dot{H}$ , ist weiss und krystallinisch, bei  $+ 80^\circ C$ . schmelzbar, mit Natronkali erhitzt giebt es Wasserstoffgas und cerotinsaures Salz. Man erhält es durch Schmelzen des chinesischen Wachses mit krystallinischem Kalihydrat und Ausziehen mit Aether.

Melissin,  $C^{60} H^{122} O + \dot{H}$ , ist den vorigen beiden ähnlich, bei  $+ 85^\circ C$ . schmelzbar, giebt mit Natronkalk erhitzt melissinsaures Salz und Wasserstoffgas. Seine Darstellung aus dem in kochendem Alkohol unlöslichen Theile des Bienenwachses geschieht ebenso wie die des vorigen.

Die gewöhnlichsten zur Verseifung der Fette angewendeten Basen sind Kali und Natron, Kalkerde und Bleioxydul; die ersteren beiden zur Herstellung der zum Waschen dienenden Seifen, Kalkerde hauptsächlich nur bei der Bereitung von festen Fettsäuren zur Beleuchtung und Bleioxydul, wie schon erwähnt, zum Pflasterkochen. Die alkalischen Seifen sind durch Consistenz und Wassergehalt sehr verschieden. Diejenigen lipyloxydhaltigen Fette, welche feste Fettsäuren in grösserer Menge enthalten, also die Talgarten,

geben auch die härteren Seifen, während die trocknenden Oele die weichsten Seifen liefern. Natron giebt mit denselben Fetten härtere Seifen als Kali. Bei schwächeren Aetzlaugen wird das Verseifen durch Kochen mit dem Fett, bei starken durch mässiges Erwärmen und fleissiges Umrühren bewerkstelligt. Man arbeitet auf die Darstellung eines klaren Seifenleims hin, d. h. einer flüssigen Seifenmasse, in der weder überschüssiges Fett, noch überschüssiges Alkali enthalten ist, das die Seife aus der Lösung verdrängt. Nach Erlangung dieses Zieles dampft man entweder das überschüssige Wasser ab, oder man lässt auch nur den concentrirten Seifenleim erkalten, wobei das ausgesonderte Glycerin und alle Nebenbestandtheile der Lauge in der Seife bleiben, oder man fügt dem verdünnten Seifenleim eine geringere oder grössere Menge Kochsalz zu, wodurch die Seife mit einem grössern oder geringern Wasser-gehalte auf einer salzhaltigen Unterlage, in welche das Glycerin und die Nebenbestandtheile der Aetzlauge übergehen, ausgesondert wird. Die erste Art der Behandlung wendet man bei der Darstellung der weichen oder Schmierseifen an, die man aus Lein-, Hanf-, Leindotteröl, Thran, Palmöl und Talgelaïn mit Kalilauge bereitet; die zweite hauptsächlich bei feinen, sogenannten Toilette-seifen, die aus Talg und Cocosnussöl mit Natronlauge und unter Zusatz eines als Parfüm dienenden flüchtigen Oels fabricirt werden; die dritte ist das gewöhnliche Verfahren der Seifensiederei, bei der hauptsächlich Palmöl, Talg, Baumöl und Natronlauge Anwendung finden. Frische Seifen sind weich und um so leichter schmelzbar und in heissem Wasser löslich, je wasserhaltiger sie sind. Des sparsameren Verbrauchs wegen lässt man sie daher in Stücke zerschnitten an der Luft austrocknen, wodurch sie unter Schwinden hart werden. Heisse Seifbrühe löst eine grosse Menge verschiedenartiger Körper auf, die in reinem Wasser unlöslich sind, nimmt namentlich auch manche Stoffe, wie Fette, suspendirt auf, und entfernt sie dadurch von Dingen, an denen sie haften. Vermengt man aber heisse Seifbrühe mit einer grossen Menge kalten Wassers, so zersetzt sie sich in freies und saures fettsaures Alkali, das sich entweder in feinen, weichen Krystallnadeln oder als gallertartige Klumpen aussondert. Dies unlösliche saure Salz klebt daher den mit Seife gewaschenen Stoffen an, wenn sie zum Entfernen der Seifbrühe mit kaltem Wasser behandelt werden und lässt sich nur durch wiederholtes Abspülen beseitigen. Hartes Wasser, d. h. solches, das doppelt-kohlensaure und schwefelsaure Kalkerde enthält, zersetzt die Seifbrühe in kohlensaures Alkali, kohlensaure Kalkerde und saures fettsaures Alkali, oder in schwefelsaures Alkali und fettsaure Kalkerde; die unlöslichen Verbindungen scheiden sich in Flocken aus, setzen sich an den zu waschenden Gegenständen fest und es wird dadurch nicht nur ein Theil der Seife zerstört und unwirksam gemacht, sondern die Reinigung auch noch erschwert. Deshalb bedient man sich beim Waschen mit Seife des weichen Wassers, d. h. des Fluss- und Regenwassers. Eine natürliche Seifbrühe ist die Galle der Thiere; sie besteht aus Natron und eigenthümlichen gepaarten stickstoffhaltigen Fettsäuren, der Glycocholsäure und Taurocholsäure, ist schwächer alkalisch, als es bei den künstlichen Seifen gewöhnlich zu erreichen ist, wird auch nicht durch Verdünnung mit Wasser wie diese zersetzt. Man bedient sich deshalb der Ochsgalle zum Waschen mancher gefärbter Zeuge, deren Farben durch gewöhnliche Seife verändert werden würden.

## IV. Die flüchtigen Oele.

Die flüchtigen Oele finden sich in allen Pflanzen, die einen Geruch verbreiten, indem ihr Vorhandensein denselben bedingt; sie entstehen aber auch aus gewissen organischen Körpern durch eine Art Gährungsprocess oder durch die trockene Destillation (Brandöle), an welche letztere sich auch diejenigen schliessen, die hin und wieder im Mineralreiche angetroffen werden.

Die meisten flüchtigen Oele sind flüssig, ohne sich jedoch zwischen den Fingern fettig anzufühlen, die sie im Gegentheil bei längerem Reiben rauh machen; viele sind aber auch fest und krystallisirbar oder krystallinisch und sehr weich; eine grosse Anzahl besteht aus Gemengen mehrerer flüchtiger Oele ungleicher Eigenschaften, oft flüssiger und fester, in welchem Falle sich letztere (Stearoptene) in der Ruhe oder beim Abkühlen aus ersteren (Eläoptenen) absetzen.

Sie sind alle von starkem, sehr verschiedenartigem Geruche und brennendem Geschmacke, lösen sich sehr wenig in Wasser, das deren Geruch und Geschmack annimmt, mehr noch in Zuckerlösung, am leichtesten in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Die meisten sind leichter als Wasser, einige aber auch schwerer. Der Luft ausgesetzt verdunsten sie zum Theil, geben daher auch auf geleimtem Papier einen durchscheinenden, allmählig, zumal beim Erwärmen, verschwindenden Fleck, wesshalb sie auch gebraucht werden, um Fettflecke aus Papier und Zeugen auszuwaschen; zum Theil verändern sie sich auch unter Sauerstoffabsorption und verwandeln sich in Harze oder krystallisirbare Säuren. Letzterer Umstand ist der Grund, dass flüchtige Oele, die längere Zeit mit Luft in Berührung waren, dickflüssig und Lösungen von Harzen (Balsame, Terpentin) sind. Alle flüchtigen Oele lassen sich unverändert überdestilliren, sie haben sehr verschiedenen, aber meist weit über  $+ 100^{\circ}$  C. liegenden Siedepunkt; in Berührung mit der Luft lassen sie sich schon ohne Docht entzünden und brennen mit hell leuchtender, aber stark russender Flamme, den Dämpfen eines wasserstoffreichen Körpers beigemischt (Wasserstoffgas, Grubengas, Alkohol) ertheilen sie beim Verbrennen eine ausgezeichnete Leuchtkraft.

Mit Salpetersäure gekocht geben sie theils flüchtige Fettsäuren, theils eigenthümliche Producte.

Die flüchtigen Oele bestehen entweder nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder sie enthalten auch noch Sauerstoff, aber immer weit weniger, als zur Wasserbildung erfordert wird. In einigen wenigen ist Schwefel oder Rhodan enthalten. Man kann sie daher in sauerstofffreie, sauerstoffhaltige und schwefelhaltige flüchtige Oele abtheilen.

Die in den Pflanzen vorkommenden flüchtigen Oele werden entweder durch Auspressen oder weit häufiger durch Destillation der Pflanzen oder Pflanzentheile mit Wasser oder Salzwasser gewonnen, wobei die Dämpfe des flüchtigen Oels mechanisch mit den Wasserdämpfen übergerissen werden; bei hinreichender Concentration der übergegangenen wässerigen Auflösung (destillirte Wasser) erhebt sich das überschüssige flüchtige Oel entweder auf dieser oder sinkt darin zu Boden. Bisweilen gewinnt man, zumal aus Blüthen, wenn die Destillation kein günstiges Resultat hat, das flüchtige Oel auf die Weise, dass man die Blumenblätter mit Lappen schichtet, die in fettes Oel getaucht sind, und sie so oft durch frische ersetzt, als sie noch das flüchtige Oel an das

Fett abgeben. Durch Auspressen der Lappen erhält man das mit flüchtigem Oel imprägnirte Fett, das in dieser Form unmittelbar zur Herstellung von Pommaden, Haarölen u. s. w. anwendbar ist.

Die flüchtigen Oele erleiden eine sehr mannigfaltige Anwendung, sie dienen zum Auflösen der Harze, Verdünnen der Oelfarben, zum Porzellanmalen, zu Parfümerien, zusammengesetzten Branntweinen, als Beleuchtungsmaterial, Arzneistoffe u. s. w.

1. Die sauerstofffreien flüchtigen Oele finden sich theils in den Pflanzen vor, oft mit sauerstoffhaltigem flüchtigem Oele gemengt, theils entstehen sie durch die Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf flüchtige Oele, theils werden sie durch die trockene Destillation vieler organischen Körper gebildet. Sie sind meist flüchtiger, als die sauerstoffhaltigen Oele und können, wenn sie mit letztern gemengt vorkommen, dadurch davon getrennt werden, dass man das Gemenge mit Kalihydrat destillirt, wodurch die sauerstoffhaltigen Oele verharzen, oder sich in Säuren verwandeln und mit dem Kali verbinden. Sie sind alle leichter als Wasser, in Wasser am wenigsten löslich, ebenso in wässrigem Alkohol. Besonders häufig sind unter der grossen Zahl der sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele diejenigen, deren Formel ein Vielfaches von  $C^5 H^8$  ist und die man Camphene nennt. Sie kommen theils in Pflanzen vor, theils entstehen sie durch trockene Destillation.

#### a. Flüssige sauerstofffreie flüchtige Oele.

Terpentinöl,  $C^{20} H^{32}$ , ist in dem aus den Stämmen der Pinusarten ausfliessenden Terpentin enthalten, aus dem es durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Verschiedene Pinusarten liefern isomerische, mit verschiedenen Eigenschaften versehene Oele, auch ändern sie ihre Eigenschaften mit Beibehaltung der Mischung durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, Destillation u. s. w. Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von Terpentingeruch, dem specifischen Gewicht 0,89, dem Siedepunkte  $+ 156^0 C$ . und dem specifischen Gewichte des Dampfes 4,7 (verdichtet zu 4 Volum). Es besitzt optische Linksdrehung (s. S. 8). Durch Luftberührung absorbiert es Sauerstoff und wird dickflüssig durch Verharzung (Zachöl der Porzellanmaler). Mit Wasser lange Zeit in Berührung gelassen giebt es zweigliedrige Krystalle von Terpin,  $C^{20} H^{40} O^4 + 2H$ , die beim Erhitzen  $2H$  verlieren, bei  $+ 100^0 C$ . schmelzen, unzersetzt sublimiren, sich in kochendem Wasser lösen und in dieser Lösung mit etwas Säure erhitzt in ein nach Hyacinthen riechendes flüchtiges Oel, das Terpinol,  $C^{20} H^{34} O$ , das sich auf dem Wasser erhebt, verwandeln. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Terpentinöl erhält man chlorwasserstoffsaures Terpentinöl oder Terpentincampher,  $C^{20} H^{32} + HCl$ , in zwei isomerischen Modificationen, eine feste, campherähnlich riechende, in Wasser unlösliche, aus Alkohol krystallisirbare und schmelzbare und eine flüssige; beide geben in Dampfform über erhitzten Kalk geleitet zwei in ihren Eigenschaften vom Terpentinöl verschiedene, aber damit isomerische Flüssigkeiten, das Camphilen und das Terebilen. Erhitzte Salpetersäure giebt mit Terpentinöl flüchtige Fettsäuren, nämlich Essig-, Propion- und Buttersäure, mit Hinterlassung von Oxalsäure und Terebinsäure,  $H C^{14} H^{18} O^7$ , welche letztere krystallisirbar, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist, scharf sauer schmeckt und krystallisirende Salze liefert. — Das Terpentinöl ist unter allen flüchtigen Oelen das am meisten benutzte; es dient

zum Auflösen der Harze bei der Bereitung der Lackfirnisse, zum Verdünnen der Oelfarben und zu vielen andern Zwecken.

Von der Mischung des Terpentinöls, auch verbindbar mit Chlorwasserstoff zu krystallinischen oder flüssigen Körpern, aber von andern Eigenschaften sind das Citronen-, Pommeranzenblüthen-, Pommeranzenschalen-, Apfelsinenschalen-, Wachholderbeeren-, Pfeffer-, Rosmarin-, Petersilien- und Campheröl; ferner die sauerstofffreien flüchtigen Oele im Copaiva- und Tolubalsam, Elemiharz, im Römisch-Camillen-, Nelken- und Baldrianöl. Ebenso haben das Kautschin,  $C^{20}H^{32}$ , das in dem durch trockene Destillation des Kautschuks entstehenden Kautschuköl enthalten ist, vom specifischen Gewicht 0,84, + 172° Siedepunkt und 4,5 Dampfdichte, das Petrolen,  $C^{40}H^{64}$ , durch Destillation bituminöser Schiefer gewonnen, vom specifischen Gewicht 0,89, + 280° C. Siedepunkt und 9,4 Dampfdichte, und das durch trockne Destillation des Colophons entstehende, im reflectirten Lichte blau erscheinende Colophol,  $C^{50}H^{80}$ , von 0,94 specif. Gewicht, + 315° C. Siedepunkt und 11,1 Dampfdichte, mit dem Terpentinöl gleiche Mischung.

Menthol,  $C^{10}H^{18}$ , ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 0,85 und + 163° C. Siedepunkt, die durch Destillation des Menthastearoptens mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht.

Cymen,  $C^{20}H^{28}$ , ist ein farbloses, citronenähnlich riechendes Oel von 0,85 specifischem Gewicht und + 175° C. Siedepunkt, das im Römisch-Kümmelöl enthalten ist, und auch durch Destillation des Japancamphers mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht.

Cumol,  $C^{18}H^{24}$ , ist farblos, dünnflüssig, von angenehmem Geruche, leichter als Wasser, bei + 148° C. siedend; es entsteht bei der Destillation der Cuminsäure mit überschüssiger Kalkerde, auch bei der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohlen. In heisser concentrirter Salpetersäure aufgelöst und mit Wasser versetzt scheidet sich Nitrocumol,  $C^{18}H^{22}N^2O^4$ \*, als ölarziger Körper ab.

Toluol,  $C^{14}H^{16}$ , ist farblos, dünnflüssig, angenehm riechend, vom specifischen Gewicht 0,87, bei + 109° C. siedend, Dampfdichte 3,25. Es entsteht durch Destillation des Tolubalsams, der Toluylsäure mit Kalk, der Harze, des Holzes und der Steinkohlen. Mit Salpetersäure wie voriges behandelt giebt es Nitrotoluol,  $C^{14}H^{14}N^2O^4$ , eine farblose, bittermandelölähnlich riechende Flüssigkeit von 1,18 specifischem Gewicht und + 225° C. Siedepunkt.

Benzol,  $C^{12}H^{12}$ , ist farblos und dünnflüssig, angenehm riechend, vom specifischen Gewicht 0,85, bei 0° C. erstarrend, bei + 86° C. siedend; es wird durch Destillation von Benzoësäure mit überschüssigem Kalkhydrat erzeugt und findet sich auch unter den Destillationsproducten der Fette und Steinkohlen. Mit starker Salpetersäure giebt es Nitrobenzol,  $C^{12}H^{10}N^2O^4$ , eine gelbe Flüssigkeit von starkem Bittermandelölgeruch (wird daher in der Parfüm eriestatt Bittermandelöl gebraucht), specif. Gewicht 1,2, wird bei - 3° C. fest, siedet bei + 213° C. In Berührung mit Chlor giebt das Benzol

\*) Man nennt Nitroverbindungen überhaupt solche organische Verbindungen, in welchen 2 Mischungsgewichte Wasserstoff durch  $N^2O^4$  ersetzt sind und die in der Regel durch Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper ohne Entwicklung rother Dämpfe gebildet werden.



im Sonnenlichte krystallisirbares chlorwasserstoffsäures Trichlorbenzol,  $C^{12}H^6Cl^6 + 3HCl$ , das sich durch Erhitzen in Chlorwasserstoff und ölförmiges Trichlorbenzol zersetzt.

Styrol,  $C^{16}H^{16}$ , ist eine farblose aromatisch riechende Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 0,92 und  $+145^{\circ}C$ . Siedepunkt, die von selbst, zumal beim Erwärmen, sich in das damit polymerische, amorphe und farblose Metastyrol umwandelt, das durch Destillation in stärkerer Hitze wieder Styrol giebt. Salpetersäure liefert damit das krystallisirbare und flüchtige Nitrostyrol,  $C^{16}H^{14}N^2O^4$ . Das Styrol ist ein Bestandtheil des flüssigen Storaxes und entsteht durch Destillation des zimmtsäuren Kupferoxyds und der Zimmtsäure mit Kalk.

Retinol,  $C^{32}H^{32}$ , entsteht durch trockne Destillation der Harze; ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, das sich fettig anfühlt, keinen Geruch und Geschmack hat, das specifische Gewicht 0,9, den Siedepunkt  $+238^{\circ}C$ . und die Dampfdichte 7,2 besitzt.

Diesen flüchtigen Oelen schliesst sich eine lange Reihe von homologen, theils gasförmigen, theils flüssigen, theils festen Kohlenwasserstoffen an, die sämmtlich polymerische Verbindungen von  $CH^2$  sind und durch die trockene Destillation entstehen. Sie sind um so weniger flüchtig, je grösser die Anzahl von Mischungsgewichten ist, die sie enthalten, und verbinden sich mit wasserfreier Schwefelsäure und mit Chlor, Brom und Jod. An der Spitze dieser Reihe steht das ölbildende Gas, das sich mit Chlor zu einer Flüssigkeit (s. S. 86) verdichtet, in welcher es die Mischung  $C^4H^8$  annimmt und den Namen Elayl erhält.

Elayl,  $C^4H^8$ , dessen Entstehung S. 86 und 87 angegeben, liefert mit feuchtem Chlor zusammengebracht das Chlorelayl,  $C^4H^8Cl^4$ , eine ätherartig riechende farblose Flüssigkeit von 1,28 specifischem Gewicht,  $+84^{\circ}C$ . Siedepunkt und 3,45 Dampfdichte, die mit trockenem Chlorgas dem directen Sonnenlichte ausgesetzt eine Reihe von Substitutionsproducten giebt, nämlich zuerst  $C^4H^6Cl^6$ , eine Flüssigkeit von 1,42 specifischem Gewicht,  $+115^{\circ}C$ . Siedepunkt und 4,6 Dampfdichte, dann  $C^4H^8Cl^{10}$ , einen ölartigen Körper von 1,66 specifischem Gewicht und  $+153^{\circ}C$ . Siedepunkt, zuletzt festes  $C^4Cl^{12}$  (Kohlensuperchlorür, S. 128, wenn eine Verdichtung der Elemente zu 4 Volumen angenommen wird) von 8,16 Dampfdichte. Mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol giebt Chlorelayl neben Chlorkalium  $C^4H^6Cl^2$ , ein schwach knoblauchartig riechendes, bei  $-17^{\circ}C$ . flüssig werdendes Gas, das erste Substitutionsproduct  $C^4H^4Cl^4$ , eine Flüssigkeit von 1,25 specifischem Gewicht und  $+40^{\circ}C$ . Siedepunkt, das zweite aber  $C^4Cl^8$  (Kohlenchlorid, S. 128, die Verdichtung zu 4 Volumen angenommen) von 1,62 spec. Gewicht und  $+122^{\circ}C$ . Siedepunkt. Von wasserfreier Schwefelsäure wird das ölbildende Gas begierig aufgesaugt (vergl. S. 85) und giebt damit Elaylschwefelsäure,  $C^4H^8S^4$ , die in farblosen, nicht rauchenden, leicht schmelzbaren Krystallen anschießt, welche an der Luft Wasser anziehen und sich dabei in eine gepaarte Aetherschwefelsäure verwandeln.

Propylen,  $C^6H^{12}$ , ist ein dem vorigen ähnliches Gas, das auch sich mit Chlor und Brom zu öligen Flüssigkeiten verbindet und von wasserfreier Schwefelsäure absorbiert wird, und bei der Zersetzung des Amylalkohols

(Fuselöls) durch mässige Glühhitze, auch bei der Destillation der mittleren Glieder der Reihe flüchtiger Fettsäuren mit Kalk sich bildet.

Butyren,  $C^8 H^{16}$ , ist bei  $-18^{\circ} C.$  eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von 0,63 specifischem Gewicht, die bei  $0^{\circ} C.$  siedet und sich gegen Salzbildner und Schwefelsäure den vorigen ähnlich verhält. Es entsteht bei der Destillation der Fette und des Kautschuks.

Amylen,  $C^{10} H^{20}$ , ist eine unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit von  $+39^{\circ} C.$  Siedepunkt und 2,68 Dampfdichte, die zugleich mit Paramylen und Metamylen bei der Destillation des Amylalkohols (Fuselöls) mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht.

Oleen,  $C^{12} H^{24}$ , ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Knoblauchgeruche, die zugleich mit Elaen bei der Destillation der durch Schwefelsäure veränderten Oelsäure entsteht. Sie siedet bei  $+55^{\circ} C.$

Elaen,  $C^{16} H^{32}$ , dem vorigen ähnlich, bei  $+110^{\circ} C.$  siedend.

Paramylen,  $C^{20} H^{40}$ , eine bei  $+160^{\circ} C.$  siedende und campherähnlich riechende Flüssigkeit von 4,9 Dampfdichte.

Ceten,  $C^{32} H^{64}$ , ist farblos, ölarzig und bei  $+275^{\circ} C.$  siedend, und entsteht beim Destilliren des Aethals mit wasserfreier Phosphorsäure.

Metamylen,  $C^{40} H^{80}$ , eine gewürzhaft riechende, sehr schwer flüchtige Flüssigkeit.

Steinöl (Petroleum) ist eine mehr oder weniger dünnflüssige Masse von gelber oder brauner Farbe, die aus einem Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe besteht und in manchen Gegenden aus der Erde quillt; die flüchtigen Gemengtheile (Naphtha) beginnen schon bei  $+90^{\circ} C.$  abzudestilliren und haben das specifische Gewicht 0,75, während das rohe Oel das specifische Gewicht 0,85 hat. Es ist von eigenthümlichem Geruche und verharzt schnell an der Luft.

b. Feste sauerstofffreie flüchtige Oele. Der vorigen Reihe schliessen sich zunächst als sehr schwer flüchtige Körper an

Ceroten,  $C^{54} H^{108}$ , fest und krystallisirbar aus naphthahaltigem Alkohol, bei  $+57^{\circ} C.$  schmelzbar, durch Destillation des chinesischen Wachses entstehend.

Melen,  $C^{60} H^{120}$ , fest, bei  $+56^{\circ}$  schmelzbar, geht zuletzt bei der Destillation des Bienenwachses und zumal des Myricins über.

Mit der Mischung der vorhergehenden Körper stimmen folgende überein, die mit Chlor oder Schwefelsäure keine Verbindungen eingehen:

Paraffin, eine weisse, durchscheinende krystallinische Masse von 0,87 specifischem Gewicht, bei  $+44^{\circ} C.$  schmelzbar, schwer löslich in Alkohol, aber leicht in Aether und flüchtigen Oelen, destillirbar ohne Veränderung mit rauchender Schwefelsäure (wodurch es von andern Beimengungen gereinigt werden kann), findet sich in manchem Steinöl und entsteht durch die trockene Destillation von Braunkohlenschiefer, Steinkohlen, Holz, Torf als eines der zuletzt übergelassenen Producte. Man benutzt es als Lichtmasse.

Ozokerit, eine amorphe, braune, aromatisch riechende Substanz vom specifischen Gewicht 0,95, die in Braunkohlenlagern vorkommt und in der Moldau zu Kerzen gebraucht wird.

Hatchettin, eine gelblichweisse, schwach glänzende Masse, die ähnlich wie vorige vorkommt, und noch mehrere andere, in der Mischung abweichende feste, meist in Kohlenlagern vorkommende flüchtige Oele.

Rosenölstearopten bildet farblose und geruchlose Krystalle, die bei  $+ 35^{\circ}$  C. schmelzen und gegen  $+ 300^{\circ}$  C. sieden, in Alkohol schwer und in Aether leicht löslich sind. Macht einen Hauptbestandtheil des Rosenöls aus.

Naphthalin,  $C^{20}H^{16}$ , entsteht durch die trockene Destillation organischer Körper in starker Glühhitze, erzeugt sich daher auch bei der Steinkohlengasbereitung und ist im Steinkohlentheer enthalten. Es krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden weichen Blättchen, hat flüederähnlichen Geruch, schmilzt bei  $+ 79^{\circ}$  C., siedet bei  $+ 212^{\circ}$  C., Dampfdichte 4,5, ist in Alkohol und Aether löslich. Es ist besonders merkwürdig durch die grosse Zahl von Substitutions- und Verwandlungsproducten, welche aus ihm durch die Einwirkung der Salzbildner, der Salpetersäure und Schwefelsäure hervorgebracht werden können. Naphthalin verbindet sich direct mit Chlor zu flüssigem Naphthalinchlorür,  $C^{20}H^{16}Cl^4$ , das durch weitere Behandlung mit Chlor festes Naphthalinchlorid,  $C^{20}H^{16}Cl^8$ , und durch fortgesetzte Einwirkung die Substitutionsproducte  $C^{20}H^{14}Cl^{10}$  und  $C^{20}H^{12}Cl^{12}$  giebt. Beim Erhitzen zerfallen diese Körper in Chlorwasserstoff und Chlornaphthalin,  $C^{20}H^{14}Cl^2$ , Dichlornaphthalin,  $C^{20}H^{12}Cl^4$ , Trichlornaphthalin,  $C^{20}H^{10}Cl^6$ , und Tetrachlornaphthalin,  $C^{20}H^8Cl^8$ . Durch Einwirkung von starker Salpetersäure wird Naphthalin in mehrere gelbe krystallisirbare Nitroverbindungen verwandelt, nämlich zuerst in Nitronaphthalin,  $C^{20}H^{14}N^2O^4$ , dann in Binitronaphthalin,  $C^{20}H^{12}N^4O^8$ , und endlich in Trinitronaphthalin,  $C^{20}H^{10}N^6O^{12}$ , neben welchen Körpern sich auch Phthalsäure, Nitrophthalsäure und Oxalsäure erzeugen. Die Phthalsäure,  $H^2C^{16}H^8O^6$ , krystallisirt in kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen, sublimirt beim Erhitzen unter Wasserverlust als wasserfreie Säure in farblosen Nadeln, die sich in kaltem Wasser nicht verändern, durch kochendes aber in wasserhaltige Säure zurückgeführt werden. Phthalsäurehydrat giebt beim Sättigen mit Ammoniak ein neutrales Ammoniaksalz, das beim Eindampfen sauer wird und beim Erhitzen in glänzenden Blättchen sublimirendes Phthalimid,  $C^{16}H^{10}N^2O^4$ , liefert; wasserfreie Phthalsäure in Ammoniak gelöst und verdunstet giebt krystallisirtes phthalsaures Ammoniak, das beim Erhitzen Phthalaminsäure,  $C^{16}H^{14}N^2O^6$ , hinterlässt, welche durch Kochen mit Wasser in saures phthalsaures Ammoniak übergeführt werden kann. Die Nitrophthalsäure,  $H^2C^{16}H^6N^2O^{10}$ , bildet schwach gelbliche Krystalle, die beim langsamen Erhitzen als wasserfreie Säure in farblosen Nadeln sublimiren. Durch die Behandlung der chlorhaltigen Substitutionsproducte der Naphthalinchloride mit Salpetersäure erhält man andere chlor- und sauerstoffhaltige Körper und zuletzt ebenfalls Phthal- und Oxalsäure. Unter letztern ist eines,  $C^{20}H^8Cl^4O^4$ , das in gelben, in Wasser unlöslichen Krystallen anschießt und mit einer Lösung von Kalihydrat in Weingeist behandelt, gelbe Nadeln von in Wasser unlöslicher, schmelz- und sublimirbarer Chlornaphthalinsäure,  $H^2C^{20}H^8Cl^2O^8$ , liefert, welche ihrer Mischung nach als chlorhaltiges Substitutionsproduct des wasserfreien Alizarins erscheint. Das Naphthalin löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen auf, zieht aus der Luft Wasser an und erstarrt zum Krystallbrei, der aus Naphthinunterschwefelsäure,  $H^2C^{20}H^{12}S^4O^{10}$ , und Naphthalinunterschwefelsäure,  $H^2C^{20}H^{14}S^2O^8$ , besteht; es sind beides im Wasser lösliche krystallisirbare, sauer schmeckende Körper; die Bleisalze beider sind in Wasser löslich, aber nur das letztere in

**Alkohol.** Ebenso geben die Chlor- und Nitroverbindungen des Naphthalins mit Schwefelsäure gepaarte Unterschwefelsäuren.

**Paranaphthalin,  $C^{30}H^{24}$ ,** ist ein dem Naphthalin ähnlicher und dasselbe begleitender Körper, es schmilzt bei  $+180^{\circ}C.$  und siedet über  $+300^{\circ}C.$ , Dampfdichte 6,7.

**Pyren und Chrysen,** welche mit vorigem isomerisch oder polymerisch sind, gehören ebenfalls zu den letzten Destillationsproducten organischer Körper; ersteres bildet kleine gelbliche Blättchen, ist geruchlos, in Alkohol schwer löslich, bei  $+180^{\circ}C.$  schmelzbar, letzteres ist ein gelbes, geruchloses Pulver, das in Alkohol unlöslich und bei  $+230^{\circ}C.$  schmelzbar ist.

**Retisteren,  $C^{32}H^{28}$ ,** entsteht bei der trockenen Destillation der Harze, bildet weisse, perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Blättchen ohne Geruch, die bei  $+67^{\circ}C.$  schmelzen, bei  $+325^{\circ}C.$  sieden und sich in kochendem Alkohol lösen.

2. Die sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele sind theils in den Pflanzen fertig gebildet vorhanden, theils erzeugen sie sich erst durch gegenseitige Einwirkung gewisser Pflanzenstoffe auf einander (durch Gährung), theils entstehen sie durch trockene Destillation. Im Allgemeinen unterscheiden sie sich von den sauerstofffreien flüchtigen Oelen durch höheres specifisches Gewicht, höheren Siedepunkt und grössere Löslichkeit in Wasser und Weingeist. Sie sind nicht minder häufig als jene und finden sich oft mit ihnen zusammen in derselben Pflanze. Hier nur einige der in chemischer Beziehung merkwürdigsten, die zugleich als Beispiele des verschiedenartigen chemischen Charakters der Glieder dieser Familie dienen können.

#### a. Flüssige sauerstoffhaltige flüchtige Oele.

**Bittermandelöl,  $C^{14}H^{12}O^2$ ,** entsteht aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, wenn man letztere, durch Pressen vom fetten Oel befreit, mit Wasser destillirt; das rohe, blausäurehaltige Oel schüttelt man mit einer Lösung von Eisenchlorür und Kalkhydrat zur Entfernung der Blausäure. Im reinen Zustande ist es farblos und dünnflüssig, von Bittermandelgeruch, nicht giftig, vom specifischen Gewichte 1,04 und  $+180^{\circ}C.$  Siedepunkt. An der Luft und schneller durch Salpetersäure wandelt es sich in Benzoësäure,  $\frac{1}{2}C^{14}H^{10}O^3$ , um. Wird rohes (blausäurehaltiges) Bittermandelöl mit Salzsäure im Wasserbade abgedampft, so entsteht Salmiak und Mandelsäure,  $\frac{1}{2}C^{16}H^{14}O^5$  ( $C^{14}H^{12}O^2 + \frac{1}{2}C^2H^2O^3 =$  Bittermandelöl-Ameisensäure), die durch Aether ausgezogen werden kann. Sie ist krystallisirbar, scharf sauer, in Wasser leicht löslich, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt zerfällt sie in Kohlensäure, Wasser und Bittermandelöl, mit Salpetersäure giebt sie Kohlensäure, Wasser und Benzoësäure. Durch die Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl erzeugt sich Chlorbenzoyl,  $C^{14}H^{10}O^2Cl^2$ , eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruche, 1,25 specifischem Gewicht und  $+196^{\circ}C.$  Siedepunkt, die sich mit Wasser zu Benzoësäure und Salzsäure und mit Ammoniak zu Salmiak und Benzamid,  $C^{14}H^{14}N^2O^2$ , umsetzt. Beim Vermischen einer warmen alkoholischen Auflösung von Bittermandelöl mit Schwefelammonium entsteht ein Niederschlag von Schwefelpikramyl,  $C^{14}H^{12}S^2$ , einem weissen, geruchlosen, unlöslichen, bei  $+90^{\circ}C.$  schmelzbaren Pulver. Durch Destillation des letztern scheidet sich neben andern Zersetzungsproducten Pikramyl,  $C^{14}H^{12}$ , ab, das in farblosen Krystallen

anschießt, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich, schmelzbar und sublimierbar ist. Lässt man Bittermandelöl mit Ammoniak übergossen längere Zeit stehen, so erzeugen sich Krystalle von Hydrobenzamid,  $C^{42}H^{28}N^4$ . Bittermandelöl mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium geschüttelt verwandelt sich in Benzoin,  $C^{28}H^{24}O^4$  (also mit Bittermandelöl polymerisch), das in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol löslich, daraus in farb- und geruchlosen Krystallen krystallisierbar, bei  $+120^{\circ}C$ . schmelzbar und in grösserer Hitze flüchtig ist. Durch Schmelzen von Benzoin in Chlorgas oder Behandlung mit starker Salpetersäure entsteht Benzil,  $C^{28}H^{20}O^4$ , das in Wasser unlöslich ist, aus Alkohol in farblosen Krystallen anschießt, bei  $+90^{\circ}C$ . schmilzt und in hoher Temperatur sublimirt. In alkoholischer Kalilösung löst es sich mit violetter Farbe, die beim Kochen verschwindet; Salzsäure scheidet alsdann Benzilsäure,  $\dot{H}C^{28}H^{22}O^5$ , ab, die in farblosen Krystallen anschießt, säuerlich bitter und metallisch schmeckt, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht auflöslich, schmelzbar ist, in höherer Temperatur unter Erzeugung violetter Dämpfe zersetzt wird, und sich in Schwefelsäure mit karminrother Farbe auflöst. Aus wasserhaltigem rohem Bittermandelöl krystallisirt allmählig von selbst Benzimid,  $C^{28}H^{22}N^2O^4$  heraus.

Zimmtöl,  $C^{20}H^{22}O^2$ , wird durch Destillation des Zimmts und der Cassia, der Rinde von Laurus Cinnamomum und L. Cassia mit Wasser gewonnen. Es ist gelb, von durchdringendem Zimmtgeruche, spezifischem Gewichte 1,04, über  $+200^{\circ}C$ . siedend. Durch längeres Stehen an der Luft erzeugt sich Cinnamyloxydhydrat,  $C^{18}H^{16}O^2$ , darin, das man auch durch Eintöpfeln von Zimmtöl in Salpetersäure, wodurch sich salpetersaures Cinnamyloxydhydrat krystallinisch ausscheidet, und Zumischen von Wasser hervorbringen kann. Es ist farblos, schwerer als Wasser, im Geruche dem Zimmtöl gleich; durch Luftberührung wird es in Zimmtsäure,  $\dot{H}C^{18}H^{14}O^3$ , durch Kochen mit Salpetersäure zuerst in Zimmtsäure, dann in Bittermandelöl und zuletzt in Benzoëssäure verwandelt.

Römisch-Kümmelöl ist ein gelbes Oel von unangenehmem Geruche und leichter als Wasser, das durch Destillation von römischem Kümmel (Cuminum Cyminum) mit Wasser gewonnen wird. Es besteht aus Cymen (S. 383) und Cuminol,  $C^{20}H^{24}O^2$ , das farblos ist, stark nach Kümmel riecht, leichter als Wasser ist und bei  $+220^{\circ}C$ . siedet. Letzteres verwandelt sich durch Luftberührung, Berührung mit schmelzendem Kalihydrat oder Erhitzen mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Cuminsäure. Mit Salzbildnern giebt es ähnliche Producte, wie das homologe Bittermandelöl.

Römisch-Camillenöl wird durch Destillation der römischen Camille (Anthemis nobilis) mit Wasser erhalten und besteht aus dem flüchtigen Cymen (S. 383) und dem minder flüchtigen  $C^{10}H^{16}O^2$ . Letzteres giebt mit Kalihydrat erhitzt angeliksaures Kali,  $\dot{K}C^{10}H^{14}O^3$ , unter Wasserstoffentwicklung, mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, valeriansaures Kali,  $\dot{K}C^{10}H^{18}O^3$ .

Rautenöl,  $C^{20}H^{40}O^2$ , wird durch Destillation von Ruta graveolens mit Wasser erhalten, riecht nach der Pflanze, siedet bei  $+230^{\circ}C$ . und erstarrt bei  $+2^{\circ}C$ . krystallinisch. Durch Salpetersäure wird es zuerst in Caprinsäure,  $\dot{H}C^{20}H^{38}O^3$ , dann in Pelargonsäure, Caprylsäure und die übrige Reihe der sauerstoffreichern flüchtigen Fettsäuren verwandelt.

Nelkenöl wird durch Destillation der Gewürznelken (Blüthenknospen von *Eugenia caryophyllata*) mit Wasser gewonnen, und ist ein gelbes Oel von starkem Gewürznelkengeruch und dem specifischen Gewichte 1,06. Es besteht aus einem Camphen und einem sauerstoffhaltigen Oel, der Nelkensäure, die durch Kalilauge bei der Destillation gebunden und durch verdünnte Säure abgeschieden werden kann. Sie ist ein farbloses Oel von Nelkengeruch, specifischem Gewicht 1,08, Siedepunkt  $+ 243^{\circ}$  C.

Spiräaöl,  $\dot{H} C^{14} H^{10} O^3$  (isomerisch mit Benzoësäure), findet sich in den Blüthen der Spiräen, namentlich der *Spiraea ulmaria*, und kann künstlich durch Destillation des Salicins mit zweifach-chromsaurem Kali und stark verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden. Es ist ein blassgelbliches Oel von starkem Spiräengeruch, 1,17 specifischem Gewicht,  $+ 195^{\circ}$  C. Siedepunkt, in Wasser wenig löslich, aber röthet Lackmuspapier und bleicht es nachher und hat überhaupt den Charakter einer schwachen Säure, die man spirige Säure (salicylige Säure) genannt hat, und von deren weiteren Eigenschaften bei den organischen Säuren die Rede sein wird.

Wintergrünöl,  $C^{16} H^{16} O^6$ , wird durch Destillation der *Gaultheria procumbens* mit Wasser gewonnen, ist farblos, schwerer als Wasser und von angenehmem Geruch. Seine Mischung kann als spirsaures Methyloxyd betrachtet werden, daher bei den Methylverbindungen seine übrigen Eigenschaften angegeben werden sollen.

Fuselöl,  $C^{10} H^{24} O^2$ , entsteht in gährender Branntweinmaische aus Kartoffeln, Getreide oder Weintrestern und ist im rohen Spiritus enthalten. Das in den Rectificationsapparaten gesammelte Oel wird durch Schütteln mit schwacher Lauge von beigemengten Fettsäuren befreit und dann destillirt; man fängt es auf, wenn der Siedepunkt  $+ 132^{\circ}$  C. geworden ist. Es ist farblos, dünnflüssig, von widrigem durchdringendem Geruche, dem specif. Gewichte 0,82, siedet bei  $+ 132^{\circ}$  C. Seinen chemischen Verhältnissen nach ist es dem Alkohol homolog und wird dort betrachtet als Amylalkohol.

Furfurol,  $C^{10} H^8 O^4$ , entsteht durch Destillation von Kleie oder Sägespänen mit Schwefelsäure, die mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, und durch trockene Destillation des Holzes. Es ist farblos, wird aber im Lichte bald gelb und dann braun, hat das specifische Gewicht 1,16 und siedet bei  $+ 162^{\circ}$  C. Es ist in 12 Theilen Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Ammoniak giebt es farbloses krystallinisches, in Wasser unlösliches Stickstofffurfurol,  $3C^{10} H^8 O^2 + 2N$ , das mit Salzsäure Salmiak und Furfurol, mit kochender Kalilauge die metamerische Basis Furfurin giebt. Durch Schwefelwasserstoff wird das Furfurol in weisses krystallinisches Sulfofurfurol,  $C^{10} H^8 O^2 S^2$ , verwandelt.

Kreosot,  $\dot{H} C^{24} H^{26} O^4$ , ist ein Bestandtheil des schweren Oels, das man durch Destillation des Holztheers (hauptsächlich von Buchenholz) erhält. Man scheidet es durch Auflösen in Kalilauge, Kochen, Ausscheiden mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation mit Wasser ab. Zur vollständigen Reinigung löst man es nochmals in concentrirter Kalilauge, verdünnt mit Wasser, kocht es längere Zeit, fügt dann eine zur Sättigung des Kalis ungenügende Menge Schwefelsäure hinzu und destillirt das Kreosot ab. Es ist eine farblose, beim Stehen an der Luft sich nicht färbende, öartige Flüssigkeit von durchdringendem Rauchgeruche und beissendem Geschmacke, der Zunge einen

weissen Fleck ertheilend, specif. Gewicht 1,076, Siedepunkt  $+ 206^{\circ}$  C., in Wasser wenig auflöslich, aber 10 pct. aufnehmend, mischbar mit Alkohol und Aether; es bringt Albumin augenblicklich zum Gerinnen und verhindert die Faulniss thierischer Körper, ist daher Ursache des Geruchs und der conservirenden Eigenschaften des Holzrauches und Holzessigs. Es löst sich in Kalilauge, die alkoholische Lösung mischt sich auch mit Ammoniak und giebt in Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag von  $Pb C^{24} H^{26} O^4$ . Es ist sehr giftig.

Kapnomor,  $C^{20} H^{22} O^2$  (isomerisch mit Zimmtöl), ist auch ein Bestandtheil des aus Holztheer erhaltenen schweren Oels, und wird durch Destillation einer mit überschüssiger Kalilauge versetzten und mit Wasser verdünnten Auflösung des rohen Kreosots gewonnen, und durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens und Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure von Kreosot und einer flüchtigen Basis gereinigt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, 0,995 specif. Gewicht,  $+ 200^{\circ}$  C. Siedepunkt, nimmt beim längern Stehen eine gelbliche Farbe an und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet, indem sich eine gepaarte Schwefelsäure bildet. Es löst sich zusammen mit dem Kreosot in Kalilauge, nicht aber für sich, scheint daher in dem Holztheer in chemischer Verbindung vorzukommen, die erst durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge aufgehoben wird. Möglicherweise könnte es ein Zersetzungsproduct des Kreosots sein, da seine Mischung gleich der des Kreosots weniger der wasserfreien Essigsäure ist.

Resinein,  $C^{20} H^{28} O$ , entsteht bei der trockenen Destillation der Harze, namentlich des Colophons, ist ein gelbes dünnflüssiges Oel, das bei  $+ 250^{\circ}$  C. siedet, in Weingeist wenig, in Aether leicht löslich ist.

#### b. Feste sauerstoffhaltige flüchtige Oele.

Japancampher,  $C^{20} H^{32} O^2$ , wird aus dem Holze des in Japan und China wachsenden Campherbaumes (Laurus Camphora) durch Sublimation gewonnen und durch Umsublimiren mit etwas Kalk gereinigt, findet sich im Rosmarin- und Lavendelöl und entsteht durch Behandlung von Borneocampher, Salbeiöl und Baldrianöl mit Salpetersäure. Er bildet farblose, durchsichtige krystallinische Massen von starkem, eigenthümlichem Geruche und Geschmacke, die durch Sublimation und aus Alkohol farblose, stark glänzende Achtfächner geben, hat das specifische Gewicht 0,99, schmilzt bei  $+ 175^{\circ}$  C. und siedet bei  $+ 204^{\circ}$  C., Dampfdichte 5,32. Er ist sehr zäh und nur mit Alkohol befeuchtet leicht zu zerreiben. In Wasser ist er sehr wenig, aber leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen und Säuren löslich. Dampfförmig über ein erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk geleitet giebt er in Wasser unlösliche Campholsäure,  $H C^{20} H^{34} O^3$ , mit Salpetersäure destillirt aber schwer lösliche Camphersäure,  $H^2 C^{20} H^{28} O^6$ .

Borneocampher,  $C^{20} H^{36} O^2$ , findet sich im Holze des auf Borneo und Sumatra wachsenden Campherbaumes (Dryobalanops Camphora) und wird durch Destillation von Campheröl oder Baldrianöl mit Kalilauge gewonnen, ist dem vorigen ähnlich, riecht aber pfefferartiger, ist minder zäh, krystallisirt sechsgliedrig, schmilzt bei  $+ 198^{\circ}$  C. und siedet bei  $+ 212^{\circ}$  C. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt giebt er Campheröl (sauerstoffreies Baldrianöl), durch erwärmte Salpetersäure wird er in Japancampher verwandelt.

Anisstearopten,  $C^{20}H^{24}O^2$ , ist in den Oelen enthalten, die man durch Destillation von Anis-, Sternanis- und Fenchelsamen mit Wasser gewinnt. Es krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die nach Anis riechen, das specif. Gewicht 1,10 haben, bei  $+ 80^{\circ} C.$  schmelzen und bei  $+ 220^{\circ} C.$  unter theilweiser Zersetzung sieden. In Berührung mit Schwefelsäure wandelt es sich in das geruchlose, bei  $+ 200^{\circ} C.$  schmelzbare, weit schwerer in Alkohol lösliche Anisoïn,  $C^{40}H^{48}O^4$ , um. Concentrirte Salpetersäure giebt Nitranisid,  $C^{20}H^{20}N^4O^{10}$ , das schmelzbar bei  $+ 100^{\circ} C.$ , unlöslich in Alkohol und Aether, auch nicht flüchtig ist; verdünnte Salpetersäure verwandelt es beim Erhitzen zuerst in ölarartige anisige Säure,  $\dot{H}C^{16}H^{14}O^3$ , dann in krystallisirbare Anissäure,  $\dot{H}C^{16}H^{14}O^5$ . In letzterer Beziehung verhält sich ihm das damit isomerische flüssige Oel des Esdragonkrauts gleich.

Cumarin,  $C^{18}H^{12}O^4$ , ist in den Tonkabohnen (Früchten von *Dipteryx odorata* in Guiana), im Waldmeister (*Asperula odorata*), dem Ruchgrase (*Anthoxantum odoratum*) und den Blüthen des Steinklees (*Melilotus officinalis*) enthalten. Es krystallisirt in weissen, zweigliedrigen Krystallen von aromatischem Geruche, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei  $+ 50^{\circ} C.$  und siedet bei  $+ 270^{\circ} C.$  Es ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, auch mit gelber Farbe in Kalilauge, woraus es durch Säuren unverändert gefällt wird. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird es in Cumarinsäure,  $\dot{H}C^{18}H^{14}O^5$ , beim Schmelzen mit Kalihydrat zuerst in Wasserstoffgas, Essigsäure,  $\dot{H}C^4H^6O^3$ , und Spirsäure,  $\dot{H}C^{14}H^{12}O^5$ , dann in Grubengas, Kohlensäure und Phänylsäure,  $\dot{H}C^{12}H^{10}O$  verwandelt.

Styron,  $C^{18}H^{20}O^2$ , entsteht durch Kochen von Styracin (einem im flüssigen Storax enthaltenen krystallisirbaren Harze) mit Kalilauge. Es bildet glänzende weisse Krystallnadeln, die hyacinthenähnlich riechen, bei  $+ 33^{\circ} C.$  schmelzen und in höherer Temperatur unverändert sublimiren, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und beim Erwärmen mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zuerst Zimmtsäure und dann Bittermandelöl geben. Es ist daher als ein Homologe des Alkohols zu betrachten.

3. Die schwefelhaltigen flüchtigen Oele. In den Zwiebeln der Alliumarten finden sich schwefelhaltige flüchtige Oele, die auch aus vielen Cruciferen und zwar hauptsächlich aus den Wurzeln und Samen derselben gewonnen werden können, in den letztern indessen nicht fertig gebildet vorhanden sind, sondern erst durch die Einwirkung von Proteinkörpern auf andere Bestandtheile beim Zutritt des Wassers erzeugt werden. Diese letztern Körper, die ebenso wie der bei der Zersetzung derselben stattfindende Vorgang, noch ganz unbekannt sind, hat man nur im Samen des schwarzen Senfs etwas näher untersucht. In diesem findet sich nämlich das in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Kalisalz der amorphen, geruchlosen, bitteren, in Wasser und Alkohol löslichen, stickstoff- und schwefelhaltigen Myronsäure. Ausserdem ist das S. 346 erwähnte Myrosin darin, das wie Albumin durch Erhitzen und Alkohol gerinnt, im ungeronnenen Zustande aber die Eigenschaft hat, in Gegenwart von Wasser aus dem myronsauren Kali flüchtiges Senföl zu erzeugen, welches daher aus schwarzem Senf, der mit kochendem Wasser oder Alkohol behandelt wurde, nicht mehr zu gewinnen ist. Alle bis jetzt dargestellten hierher gehörigen



flüchtigen Oele sind als Verbindungen desselben Radicals, des Allyls,  $C^6H^{10}$ , und zwar mit Sauerstoff, Schwefel oder Rhodan zu betrachten.

Knoblauchöl wird durch Destillation des Knoblauchs als schweres, braunes, widrig riechendes, flüssiges Gemenge verschiedener Stoffe gewonnen, darunter Allyloxyd und Schwefelallyl. Das Allyloxyd,  $C^6H^{10}O$ , ist eine farblose, öartige Flüssigkeit von unangenehmem Geruche, leichter als Wasser, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, an der Luft durch Sauerstoffabsorption sich rasch verändernd, mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd farblose Krystalle von  $Ag\ddot{N} + C^6H^{10}O$  gebend, aus welchen Ammoniak Allyloxyd abscheidet, das Verfahren, wodurch man aus rectificirtem Knoblauchöl reines Allyloxyd darstellt. Ausserdem entsteht es aus flüchtigem Senföl (Rhodanallyl) durch Erhitzen mit Natronkalk unter Luftabschluss, wobei sich Rhodanmetall erzeugt. Der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls ist das Schwefelallyl,  $C^6H^{10}S$ , das durch Rectification des Knoblauchöls und Behandlung mit Kalium zur Entziehung von überschüssigem Schwefel und von Sauerstoff dargestellt und aus Senföl erhalten wird, wenn man letzteres unter Luftabschluss mit Einfach-Schwefelkalium destillirt, wobei Rhodankalium im Rückstande bleibt. Es ist eine farblose, stark nach Knoblauch riechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser und wenig darin löslich ist, aber sich leicht in Alkohol und Aether löst. Die alkoholische Lösung giebt mit den alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Platinchlorid, mit jener einen weissen, mit dieser einen gelben Niederschlag, Verbindungen von Schwefel- und Chlormetall mit Schwefel- und Chlorallyl.

Senföl erhält man aus schwarzem Senf, der durch Pressen bei der Luftwärme von fettem Oel befreit, mit Wasser angerührt einige Zeit stehen gelassen und dann mit Wasser destillirt wird. Es ist gelb und schwerer als Wasser, durch Rectification wird es farblos. Man gewinnt es auch durch Destillation des Löffelkrauts (*Cochlearia officinalis*) und des Meerrettigs (*C. Armoracia*) mit Wasser, und künstlich aus Knoblauchöl durch Destillation über Rhodankalium, wobei Schwefelkalium zurückbleibt. Im gereinigten Zustande ist es Rhodanallyl,  $(C^6H^{10})N \& S^2$ , eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche, auf der Haut Entzündung erregend und Blasen ziehend, specif. Gewicht 1,01, Siedepunkt  $+148^{\circ}C$ . Dampfdichte 3,4, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Ammoniak giebt es die Basis Thiosinamin,  $C^8H^{16}N^4S^2$ , mit Bleioxydul die Basis Sinapolin,  $C^{14}H^{24}N^4O^2$ .

## V. Die Harze.

Die Harze sind im Pflanzenkörper sehr verbreitet und scheinen überall aus einer durch hinzugetretenen Sauerstoff stattgefundenen Veränderung der flüchtigen Oele entstanden zu sein. So wie diese sind denn auch jene sehr gemengte Körper, in denen sich auch die durch Oxydation der flüchtigen Oele erzeugten organischen Säuren vorfinden. Es finden sich desshalb in den meisten Harzen geringere oder grössere Mengen flüchtigen Oels, oft so viel, dass sie dadurch zähflüssig werden, in welchem Zustande man sie Terpentin oder Balsam nennt. Durch Bersten oder Verletzen der Rinde quellen sie alsdann aus den Bäumen

und erhärten zuletzt durch Luftberührung vollständig. In manchen Pflanzen kommen die Harze in einer Gummilösung suspendirt vor, mit der sie einen weissen oder gelben Milchsaft bilden, der bald nach dem Heraustreten an die Luft seine Farbe ändert und endlich auch zu einer festen Masse, einem sogenannten Gummiharze, eintrocknet. Dann entstehen auch Harze durch die Veränderung der durch trockene Destillation organischer Körper erzeugten flüchtigen Oele, bilden mit diesen dickflüssige Massen, die Theerarten, welche zuletzt zu Brandharzen erhärten. Der zähflüssige im Mineralreiche vorkommende Bergtheer und der Asphalt sind diesen letztern Substanzen ähnliche Körper.

Die Harze finden sich stets als amorphe Körper, oft in den Aggregatsformen des Kugligen und Tropfsteinartigen; können aber auch bisweilen krystallisirt erhalten werden; sie haben meist glänzenden muschligen Bruch und sind spröde, Nichtleiter der Electricität und werden beim Reiben negativ elektrisch. In Wasser sind sie ganz unlöslich, nur die Gummiharze geben bisweilen damit wieder eine dem natürlichen Milchsaft ähnliche Flüssigkeit, in der das Harz jedoch nur suspendirt ist. Die Auflösungsmittel für Harze sind Alkohol, Aether, flüchtige und fette Oele, von denen man auch zur Herstellung der Lackfirnisse Anwendung macht. Aus der alkoholischen Auflösung werden die Harze durch Wasser im wasserhaltigen Zustande als weisse oder gelbe Flocken gefällt. Mit Säuren lassen sich die Harze in der Regel nicht verbinden, wohl aber oftmals mit Basen, da eine grosse Zahl derselben saure Eigenschaften besitzt, die sich sowohl durch Röthung des Lackmuspapiers in der alkoholischen Lösung, als auch durch Nichtfällung der letztern durch Ammoniak zu erkennen giebt. Die sauren Harze geben mit den Alkalien die in Wasser löslichen und auch zum Waschen und andern Zwecken gebrauchten Harzseifen; aus den wässerigen Auflösungen derselben wird durch Säurezusatz das unveränderte Harz wieder ausgefällt. — Alle Harze sind schmelzbar, theils ohne, theils mit Veränderung, aber keins ist flüchtig, sondern alle werden in höherer Temperatur zersetzt, wobei sie flüchtige, theils flüssige, theils gasförmige stickstoff- und schwefelfreie Producte liefern und Kohle hinterlassen. Zu den flüssigen Destillationsproducten gehören theils sauerstofffreie, theils sauerstoffhaltige flüchtige Oele, namentlich Toluol, Cumol, Retinol, Resinöin, Colophol und Retisteren (S. 383), zu den dampfförmigen ausser den gewöhnlichen Gasen auch mehrere von den S. 385 aufgeführten, wie Butyren, Toluol und Styrol, die durch Compression des Harzgases abgeschieden werden. Wegen der in dem Gasgemenge vorkommenden kohlenstoffreichen brennbaren Gase und Dämpfe dienen Harze auch zur Leuchtgasdarstellung (vergl. S. 87).

#### 1. Balsame.

Terpentin (gemeiner venetianischer, französischer, Elsasser Terpentin, Canadabalsam), fliesset nach Verletzung der Rinde aus den Stämmen der Pinusarten, ist mehr oder weniger dickflüssig, trübe oder klar, farblos, blassgelb oder braungelb von unangenehmem oder angenehmem Geruche und besteht aus einer Auflösung von mehreren Harzen in Terpentinöl. Durch Verharzen an den Bäumen liefert er das weisse Harz oder Galipot, durch Destillation mit Wasser Terpentinöl und zurückbleibenden gekochten Terpentin (weisses Pech), der geschmolzen das Colophon giebt. Gemeiner Terpentin giebt in durchlöcherten, mit Helmen versehenen Töpfen geschmolzen ein mit Destillationsproducten verunreinigtes Terpentinöl (Kienöl)

und gemeines Pech. In dem Terpentin ist ein saures Harz, das  $\beta$ Harz oder Sylvinsäure,  $C^{40}H^{60}O^2$ , enthalten, das in kaltem 72procentigem Weingeist unlöslich, aus heissem aber beim Abkühlen in farblosen zweigliedrigen Krystallen anschießt, die bei  $+ 140^0$  C. schmelzen, zur amorphen, bei  $+ 100^0$  C. schmelzbaren Masse erstarren, und in starkem Alkohol aufgelöst durch Luftberührung sich leicht in  $\alpha$ Harz oder Pininsäure,  $C^{40}H^{58}O^7$ , umwandeln, eine amorphe, bei  $+ 100^0$  C. schmelzbare, in kaltem 72procentigem Weingeist auflösliche Harzmasse. Durch Schmelzung an der Luft werden beide Harze verändert und noch fähiger, sich mit Basen zu verbinden; die oben angeführten geschmolzenen Harze enthalten daher Pinin- und Sylvinsäure in einem mehr oder weniger veränderten Zustande. Der französische Terpentin enthält ein mit der Sylvinsäure isomerisches Harz, die unendlich krystallinische Pimarsäure, die aber leichter schmelzbar ist.

Copaivabalsam wird aus Einschnitten in mehrere Arten von Copaifera, die in Brasilien und auf den Antillen wachsen, gewonnen, ist syrupartig, blassgelb, klar, von eigenthümlichem Geruche und besteht aus einem Camphen, dem in zweigliedrigen Krystallen anschießenden, sauren  $\alpha$ Harz (Copaivinsäure), das in kaltem Steinöl löslich, und dem weichen und indifferenten  $\beta$ Harz, das darin unlöslich ist. Ist officinell.

Storax, durch heisses Auspressen der Rinde des auf den Inseln des griechischen Archipels wachsenden *Styrax officinalis* gewonnen, ist dickflüssig, unklar, grau, von angenehmem Geruche und enthält Styrol und Metastyrol (S. 384), amorphes Harz, Zimmtsäure und Styracin,  $C^{36}H^{32}O^2$ , das in feinen weissen Nadeln krystallisirt, in kaltem Weingeist unlöslich, in Aether-Alkohol löslich ist und durch kochende Kalilauge in Zimmtsäure und Styron (S. 391) zerfällt. Dient zu Parfümerien.

Perubalsam wird entweder aus Einschnitten in die Rinde oder durch Auskochen der Zweige von *Myroxylon peruiferum* in Peru gewonnen und ist syrupartig, hellgelb oder dunkelbraun, von vanilleartigem Geruche, enthält wohlriechendes flüchtiges Oel, Harz, Zimmtsäure und einen flüssigen, geruchlosen Körper (Cinnamein), der durch Kalilauge sich verdickt und in Zimmtsäure und flüchtiges Oel zersetzt.

Tolubalsam, aus *Myroxylon toluiferum* in Südamerika stammend, ist zähflüssig, gelb und wohlriechend und enthält Toluol, mehrere Harze, Benzoesäure und Zimmtsäure.

Es schliessen sich hier die verschiedenen, durch trockene Destillation gewonnenen Theerarten an, so wie der Bergtheer, der sich in manchen Gegenden im Thone findet, aus dem er durch Aufweichen in heissem Wasser abgeondert wird. Letzterer, eine sehr zähe, weiche, braunschwarze Masse, die leichter als Wasser ist und steinölnähnlich riecht, enthält Petrolen (S. 383) und ein schwarzes, glänzendes Harz, das Asphalten,  $C^{40}H^{64}O^6$ , das wahrscheinlich durch Oxydation des Petrolens entstanden ist. Der Bergtheer dient zu Asphaltirungen.

## 2. Hartharze.

Mastix, von *Pistacia Lentiscus* auf den griechischen Inseln, bildet gelbliche, durchscheinende, spröde Körner, die zwischen den Zähnen erweichen, das specif. Gewicht 1,07 haben und mit aromatischem Geruche schmelzen. Es enthält  $\alpha$ Harz,  $C^{40}H^{62}O^4$ , das in wässrigem Alkohol, und  $\beta$ Harz,  $C^{40}H^{62}O^2$ , das in absolutem Alkohol löslich ist.

**Sandarach**, von *Thuja articulata* in Nordafrika, blassgelbe, durchscheinende, spröde, zwischen den Zähnen nicht erweichende Körner vom specif. Gewicht 1,07, mit aromatischem Geruche schmelzend. Enthält 3 saure Harze,  $\alpha$ Harz,  $C^{40}H^{62}O^6$ , das in wässerigem Weingeist löslich ist, mit Kali sich zu einer in Alkohol löslichen und durch Kali daraus nicht fällbaren Verbindung vereinigt,  $\beta$ Harz,  $C^{40}H^{60}O^6$ , das in wässerigem Weingeist unlöslich ist und dessen Kaliverbindung sich ebenso wie die des vorigen verhält, und  $\gamma$ Harz,  $C^{40}H^{62}O^5$ , das auch in wässerigem Weingeist unlöslich ist, dessen Kaliverbindung aber aus alkoholischer Lösung durch Kali gefällt wird.

**Elemi**, von *Amyris elemifera* in Westindien und *A. ceylonica* in Ostindien, gelblichweiss, durchscheinend, äusserlich matt, zäh und weich, specif. Gewicht 1,08, beim Schmelzen aromatisch riechend. Enthält  $\alpha$ Harz,  $C^{40}H^{64}O^4$ , das amorph, sauer und in kaltem Weingeist löslich ist, und  $\beta$ Harz,  $C^{40}H^{66}O$ , das in kochendem Weingeist löslich ist, daraus in feinen Nadeln krystallisirt, sich nicht mit Basen verbindet, aber durch Wasseraufnahme leicht amorph wird.

**Anime**, von *Hymenaea Courbaril* in Brasilien, gelblich, durchscheinend, zwischen den Zähnen erweichend, specif. Gewicht 1,03, angenehm riechend beim Schmelzen. Enthält in kaltem Weingeist lösliches saures  $\alpha$ Harz und krystallisirbares  $\beta$ Harz, das mit dem  $\beta$ Harz des vorigen identisch ist.

**Betulin**,  $C^{40}H^{66}O^3$ , in der Birkenrinde, ist in einem Luftstrome etwas flüchtig, indifferent, in kaltem Weingeist unlöslich, aus kochendem in Nadeln krystallisirend, schmilzt mit aromatischem Geruche und ist ein Bestandtheil des Theers aus Birkenrinde, womit das Juftenleder eingeschiert wird.

**Benzoë**, von *Styrax Benzoïn* auf den Sundainseln, bildet grosse Stücke, die aus gelblichen und braunen Massen zusammengebacken sind, undurchsichtig, von vanilleähnlichem Geruche, spec. Gewicht 1,23, schmilzt unter Entwicklung von Dämpfen der Benzoëssäure, davon es etwa 18 pct. enthält. Es enthält drei saure Harze, die sämmtlich in Alkohol löslich sind;  $\alpha$ Harz,  $C^{70}H^{84}O^{14}$ , ist in einer kochenden Lösung von kohlenurem Natron unlöslich, in Aether aber löslich;  $\beta$ Harz,  $C^{40}H^{44}O^9$ , ist in kohlenurem Natron und Aether unlöslich;  $\gamma$ Harz,  $C^{30}H^{40}O^5$ , ist in kohlenurem Natron löslich. Das  $\alpha$ Harz erscheint seiner Mischung nach als eine Verbindung von  $\beta$  und  $\gamma$ Harz.

**Drachenblut**,  $C^{40}H^{42}O^8$ , von *Dracaena Draco* auf den Canarien, *Pterocarpus Draco* in Südamerika, *Pterocarpus santalinus* und *Calamus Rotang* in Ostindien, ist rothbraun, matt oder wenig glänzend, undurchsichtig, spröde, von blutrothem Pulver, specif. Gewicht 1,2, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Wird als rother Farbstoff für Lackfirnisse gebraucht.

**Gummilack** fliest aus der durch den Stich des *Coccus laccae* verwundeten Rinde der *Ficus religiosa*, *F. indica* und des *Croton lacciferum* in Ostindien, und macht in den auf abgebrochenen Zweigen sitzenden Massen den Stocklack, zerstoßen und mit schwacher Lauge ausgekocht den Körnerlack, und geschmolzen, durch Leinwand gerungen und in dünnen Lagen erstarrt den Schellack aus. Von brauner Farbe, dem specif. Gewicht 1,4, leicht schmelzbar, von grosser Festigkeit, wesshalb er zu Siegelack und als Kitt gebraucht wird. Er besteht aus fünf sauren Harzen, die sich in starkem Alkohol leicht lösen, aus Lackstoff, der in Alkohol nur anschwillt, beim Erhitzen aber unter

Aufblähen sich zersetzt, Fett, Wachs und rothem Farbstoff. Letzterer, von dem Insect herrührend, kann durch Digestion der alkoholischen Lösung mit Thierkohle, oder nach dem Lösen des Harzes in Sodalue durch unterchlorig-saures Salz und Salzsäure entfernt werden. Die alkoholische Lösung des rohen oder gebleichten Schelllacks ist Metallfirniß und Tischlerpolitur.

Dammar, und zwar ostindischer von *Agathis loranthifolia* und neuseeländischer (Cowdeeharz) von *Agathis australis*; der ostindische bildet gelbliche, durchsichtige, äusserlich bestäubte Stücke, die zwischen den Zähnen erweichen und leicht schmelzen, ist in absolutem Alkohol nur theilweise löslich, aber vollständig in flüchtigem und fettem Oel. Er besteht aus zwei durch ihre Löslichkeit verschiedenen Harzen und wird zum Lackfirniß gebraucht. Der neuseeländische Dammar, in milchweissen, bernsteingelben oder braunen grossen Stücken vorkommend und aus zwei Harzen bestehend, giebt schlechten Lackfirniß, dient aber zur Harzgasbereitung.

Copal stammt von verschiedenen Bäumen Ostindiens, Madagascars und Guinea's und kommt in grossen, gelblichen, durchsichtigen harten Stücken mit rauher Oberfläche im Handel vor. Er schmilzt unter Zersetzung und Ausstossung aromatischer Dämpfe und ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Gepulvert der Luft ausgesetzt oder behutsam geschmolzen verliert er flüchtiges Oel, absorbiert Sauerstoff und wird dadurch löslicher. Die besten Auflösungsmittel für denselben sind Gemenge von Alkohol und flüchtigem Oel oder letzterm und fettem Oel, wodurch aber auch nur der grösste Theil gelöst wird. Man hat bis zu fünf Harzen daraus abgeschieden, wahrscheinlich haben aber die verschiedenen Copalsorten auch verschiedene Mischung. Vorzüglich zu Lackfirnissen gebraucht.

Bernstein ist das Harz einer in Braunkohlenlagern vorkommenden urweltlichen Conifere, das indessen gewöhnlich entweder vom Meere (Ostsee) angespült, oder aus dem Sande gegraben wird. Er ist in der Regel gelb und klar, selten weiss, braun oder braunschwarz und undurchsichtig, durch lange Luftberührung wird er gelbroth. Er ist hart und spröde, vom specif. Gewicht 1,07, schmelzbar bei  $+ 290^{\circ}$  C. unter Zersetzung und Verlust von saurem Wasser, Bernsteinsäure, flüchtigem Oele und mit Hinterlassung einer braunen Harzmasse, des sogenannten Bernsteincolophons. Aether entzieht ihm zwei, durch Alkohol von einander trennbare Harze, welche beim Schmelzen die Bernsteinsäure geben; etwa  $\frac{9}{10}$  des Ganzen macht aber das Bernsteinbitumen, ein leichtes gelbes Pulver, aus, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, beim Erhitzen unter Abgabe von flüchtigem Oel zur braunen Harzmasse schmilzt. Erst dann ist es in flüchtigen und fetten Oelen zum grössten Theile löslich. Sowohl der lösliche, als der unlösliche Theil des Bernsteins hat die Mischung  $C^{40}H^{64}O^4$ .

Asphalt wird vom toden Meere in Syrien ausgeworfen und findet sich an der Erdoberfläche auf Trinidad, wahrscheinlich wie Bergtheer und Steinöl ein natürliches Destillationsproduct, ist pechschwarz, glänzend und muschlig im Bruch, specif. Gewicht 1,15, bei  $+ 100^{\circ}$  C. schmelzbar, in flüchtigen und fetten Oelen löslich. Er enthält unter andern harzähnlichen Gemengtheilen auch Asphalten (S. 394) und häufig erdige Einmengungen. Wird zu schwarzem Lack, Aetzgrund u. s. w. gebraucht.

Hierher sind auch die Brandharze zu rechnen, welche einen Bestandtheil der Theerarten ausmachen, oder durch Verharzung der letztern an der Luft

entstehen. Sie sind zum Theil in Alkohol und flüchtigen Oelen löslich, aber ihrer Mischung nach noch unbekannt.

3. Gummiharze. Wegen des Gummigehaltes sind sie in Alkohol nicht vollständig löslich, auch nur unvollkommen schmelzbar.

Olibanum (Weihrauch), von *Boswellia serrata* in Ostindien und *Amyris Kafal* in Arabien und Afrika, bildet gelbliche, durchscheinende, äusserlich weiss bestaubte Körner, die spröde sind, aber zwischen den Zähnen erweichen, specif. Gewicht 1,2. Schmilzt unvollständig und mit Verbreitung eines aromatischen Geruchs, und enthält zwei Harze,  $\alpha$ Harz,  $C^{40}H^{64}O^6$ , und  $\beta$ Harz,  $C^{40}H^{64}O^4$ , flüchtiges Oel und Gummi. Räuchermaterial.

Gummigutt, von *Hebradendron cambogioides* in Ostindien, ist gelbbraun, wenig durchscheinend, schwach glänzend, spröde und vom specifischen Gewicht 1,2. Giebt mit Wasser gerieben eine hellgelbe, als Wasserfarbe benutzte Emulsion. Es enthält ein hyacinthrothes saures Harz von gelbem Pulver und der Mischung  $C^{40}H^{46}O^9$ , das in Alkohol und Aether löslich ist. Dient auch zum Färben von Weingeistfärnissen.

Guajak, von *Guajacum officinale* auf den Antillen, bildet unregelmässige Stücke, die äusserlich bläulichgrün, inwendig braun und glänzend sind, und das specifische Gewicht 1,2 haben. Es verändert durch Sauerstoffaufnahme seine Farbe an der Luft, sein Pulver wird daher bald grün; die braune alkoholische Auflösung färbt Papier gelb, das durch violettes Licht grün, durch rothes wieder gelb wird; durch salpetrige Säure wird sie blau.

## VI. Das Kautschuk.

Das Kautschuk (*Gummi elasticum*) ist ein Bestandtheil des Milchsaftes, der beim Einschneiden aus mehreren Bäumen auf den Sundainseln, Madagascar, namentlich aber aus der *Siphonia elastica* in Guiana ausfliesst. Der Milchsaft enthält Pflanzenalbumin aufgelöst, durch welches das Kautschuk in Kügelchen suspendirt ist, sich aber in der Ruhe obenauf sammelt und nach dem Entfernen der Flüssigkeit zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt. In Guiana streicht man den rahmartig dickflüssigen Milchsaft auf Formen von trockenem Thon oder giesst ihn auf Platten von demselben Material, wodurch die suspendirende Lösung aufgesaugt wird, und das an der Oberfläche zurückbleibende Kautschuk Zusammenhang gewinnt und die Gestalt der Form behält. Dicke Massen behalten einen Wassergehalt und sehen dadurch weiss und undurchsichtig aus (Gummispeck); durch Austrocknen erhalten sie die Durchsichtigkeit des gewöhnlichen Kautschuks. Im reinen Zustande ist das Kautschuk  $C^8H^{14}$ , farblos und durchsichtig, vom specifischen Gewichte 0,925, in der Kälte hart und steif, aber sehr zäh, in der Wärme weich, biegsam und höchst elastisch; frische Schnittflächen kleben fest aneinander. In Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien ist es völlig unauflöslich, in Aether, rectificirtem Terpentinöl, Steinöl und Steinkohlenöl, Kautschuköl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwillt es stark an und löst sich mehr oder weniger auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt es unverändert zurück, aber weich und klebrig, wenn das Lösungsmittel Harz enthielt oder während der Lösung verharzte. Durch Lösen des gewöhnlichen Kautschuks in einem Gemische von Schwefelkohlenstoff mit 6 bis 8 pct. absolutem Alkohol, oder in Chloroform, und Zusatz einer grossen Menge Alkohols zu jenen Lösungen kann man es

gereinigt fällen. Besonders merkwürdig ist die Veränderung, welche das Kautschuk durch die Einwirkung des Schwefels erleidet, wovon sich 1 bis 2 pct. mit demselben verbinden, es weicher und elastischer machen, ohne dass es diese Eigenschaften in der Kälte einbüsst (vulkanisirtes Kautschuk); es ist alsdann auch in den oben angeführten Lösungsmitteln unlöslich geworden. Die Schwefelung des Kautschuks geschieht durch zwei- bis dreistündiges Einlegen desselben in wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzten Schwefel, worauf es herausgenommen und einige Minuten lang bis auf  $+ 150^{\circ}$  C. erwärmt wird; oder durch ein bis zwei Minuten dauerndes Eintauchen in eine Mischung von Schwefelkohlenstoff mit 2 pct. Schwefelchlorür, worauf es in Wasser getaucht wird; oder endlich durch mehrstündiges Erwärmen in einer Lösung von Fünffach-Schwefelkalium bei  $+ 140^{\circ}$  C. in verschlossenem Gefässe. Gewöhnlich enthält das vulkanisirte Kautschuk ausser dem chemisch gebundenen mechanisch eingemengten Schwefel, der ihm indess durch die Lösungsmittel des Schwefels entzogen werden kann. — Das Kautschuk schmilzt bei  $+ 200^{\circ}$  C. zu einer, auch in der Kälte klebrig bleibenden Masse und giebt in höherer Temperatur gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe, fast ohne einen Rückstand zu lassen. Das flüssige Destillationsproduct, das Kautschuköl, ist von unangenehmem Geruche, beginnt schon bei  $+ 14^{\circ}$  C. zu sieden, enthält eine Reihe flüssiger Kohlenwasserstoffe (darunter das Kautschin S. 383), die sich durch verschiedenen Siedepunkt und Mischung unterscheiden, und deren letzter bei  $+ 315^{\circ}$  C. kocht.

In Mischung und chemischem Verhalten dem Kautschuk völlig ähnlich ist die Gutta Percha (G. Pertscha), der eingetrocknete Milchsaft von *Isandra Gutta* auf Singapore, Malacca und Borneo, der in lederartigen, faserigen Massen in den Handel kommt. Sie erweicht bei  $+ 70^{\circ}$  C., so dass sie sich teigartig kneten, mit Farbstoffen mengen und in beliebige Formen pressen lässt; beim Erkalten behält sie die Gestalt bei, wird hart und in geringem Grade biegsam. Sie ist, wie das Kautschuk, im trockenen Zustande ein vorzüglicher Nichtleiter der Electricität.

## VII. Die Extractivstoffe.

Unter diesem Namen sind hier eine Anzahl sehr verschiedenartiger Stoffe zusammengefasst, die hauptsächlich im Pflanzen-, mitunter auch im Thierkörper vorkommen und sich keiner der vorausgegangenen oder nachfolgenden Familien anschliessen lassen. Sie haben meistens Geschmack, und zwar zusammenziehenden, bitteren oder süssen, ändern häufig durch Luftberührung, besonders in Gegenwart von Alkalien, Farbe und Mischung, indem sie in Farbstoffe übergehen, die im nächsten Abschnitte betrachtet sind. Ihrem chemischen Charakter nach ist ein Theil derselben indifferent, ein anderer neigt sich den organischen Säuren zu. Sie sind bald stickstofffrei, bald stickstoffhaltig, manche von einfacher, andere von complicirter Mischung; unter letzteren hat sich eine immer mehr wachsende Reihe als mit Zucker gepaarte Körper (Glucoside) ergeben, und wohl ist es möglich, dass noch mancher hier aufgeführte Stoff nur der Paralling eines bis jetzt noch unbekanntes Glucosids ist.

1. Gerbsäuren sind in Wasser leicht lösliche Pflanzenstoffe, die zusammenziehend schmecken, Lackmuspapier röthen, sich mit thierischer Haut verbinden, durch Leim gefällt werden, lösliche Eisenoxydsalze blauschwarz oder grün färben und in Berührung mit Luft eine rothe oder braune Farbe anneh-

men. Sie kommen, da sie sich mit Proteinstoffen zu Verbindungen vereinigen, die einer Umbildung nicht mehr fähig sind, nicht im Saft lebender Pflanzenzellen, sondern nur in toden vor, und erscheinen daher ganz gewöhnlich als ein Bestandtheil der Baumrinden, die deshalb als Lohe in der Gerberei angewandt werden. Man kennt nur wenige Gerbsäuren genauer, weiss aber von der bekanntesten, dass sie unter gewissen Umständen sich in eine andere Säure und Zucker umwandelt; von den übrigen vermuthet man ein ähnliches Verhalten.

Eichengerbsäure,  $\dot{H}^3 C^{18} H^{10} O^9$ , ist in den Rinden der Eichen und in besonders grosser Menge in den Galläpfeln enthalten, die durch Insectenstiche in die Blattstiele der Eichen entstehen. Man stellt sie aus gepulverten Galläpfeln durch Extraction mit wasserhaltigem Aether dar, worin die Gerbsäure zerfliesst und über Schwefelsäure getrocknet wird. Farblose, gewöhnlich schwach gelbliche, glänzende, spröde und leicht zerreibliche, amorphe Masse, in Wasser leicht löslich, Eisenoxydsalze blauschwarz fällend, wird durch überschüssige Schwefelsäure niedergeschlagen, bräunt sich schon an der Luft in der Lösung und schneller noch in Gegenwart von Alkali durch Erzeugung eines huminsäureähnlichen Stoffes. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht oder in Berührung mit einem Ferment sich selbst überlassen wandelt sie sich in Gallussäure und Zucker oder dessen Gährungsproducte um, denn  $3(\dot{H}^3 C^{18} H^{10} O^9) + 6\dot{H} = 3(C^{14} H^{12} O^{10}) + C^{12} H^{24} O^{12}$ . Die Gallussäure,  $\dot{H}^2 C^{14} H^{12} O^{10}$ , krystallisirt in feinen weissen Nadeln, schmeckt schwach säuerlich-zusammenziehend, löst sich in 100 Th. kalten und 3 kochenden Wassers, auch leicht in Alkohol, fällt Eisenoxydlösungen blauschwarz, aber nicht Leimbrühe, verbindet sich auch nicht mit der Haut. Sie reducirt Gold- und Silbersalze, wird aber durch Alkalien unter Sauerstoffabsorption und Farbenveränderung schnell zersetzt. Ueber  $+ 210^0$  C. erhitzt zersetzt sie sich in Wasser, Kohlensäure und Pyrogallussäure,  $C^{12} H^{12} O^6$ , die in weissen, glänzenden Blättchen sublimirt, auch durch Erhitzung von Eichengerbsäure entsteht und im Holztheer sich findet, in Wasser leicht auflöslich ist, bitter schmeckt, Eisenoxydsalze blauschwarz färbt, Gold- und Silbersalze reducirt, und in Berührung mit Alkalien und Luft schnell braunschwarz wird. — Beim Gähren eines Galläpfelauszugs bildet sich neben Gallussäure immer auch Ellagsäure,  $\dot{H}^2 C^{14} H^6 O^8$ , ein blassgelbes, krystallinisches Pulver, ohne Geschmack, in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkalien mit gelber Farbe, unter Luftberührung schnell roth werdend, Eisenoxydsalze schwarzblau färbend. Sie ist die Masse der concentrisch schaligen, bläulich olivengrünen Bezoare oder Darmconcretionen einer persischen Ziegenart.

Catechugerbsäure,  $C^{18} H^{16} O^8$ , ist der Hauptbestandtheil eines in glänzenden braunen Stücken vorkommehden, aus dem Holze der Mimosa Catechu in Ostindien bereiteten Extracts (Catechu). Sie ist der Eichengerbsäure ähnlich, wird durch kaltes Wasser aus dem Catechu ausgezogen, mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst und mit kohlenurem Bleioxydul behandelt, die Auflösung aber eingedampft. Sie fällt Eisenoxydsalze schmutziggroen und färbt sich durch Luftberührung, besonders in Gegenwart von Alkali, rothbraun. Der Rückstand des Catechus enthält Catechussäure,  $\dot{H} C^{14} H^{12} O^6$ , die aus kochendem Wasser in feinen weissen Nadeln krystalli-



sirt, in kaltem Wasser fast unlöslich ist, Eisenoxydsalze grün färbt, durch Luftberührung, zumal in Gegenwart von Alkalien, roth und zuletzt schwarz wird, bei  $+ 217^{\circ}$  C. schmilzt, Wasser verliert und in höherer Temperatur in Kohlenoxyd und Pyrocatechusäure,  $C^{12}H^{12}O^4$ , sich zersetzt, welche letztere in weissen glänzenden Blättchen sublimirt, Eisenoxydsalze grün färbt, sonst aber der Pyrogallussäure ähnlich ist. Das Catechu findet in der Färberei Anwendung.

Moringersäure,  $C^{18}H^{16}O^{10}$ , ist in dem alten Holze von *Morus tinctoria* (Gelbholz) auf den Antillen enthalten, aus dem sie durch Auskochen mit Wasser und Abdampfen gewonnen wird. Hellgelbes, krystallinisches Pulver von süßlich-zusammenziehendem Geschmack, in Wasser leicht löslich, fällt Eisenoxydsalze grünschwarz. Das Gelbholz enthält ausserdem noch Morinsäure,  $C^{14}H^{12}O^8$ , an Kalkerde gebunden, die durch kochendes Wasser ausgezogen, beim Erkalten sich absetzt, durch Lösen in kochendem Alkohol und Fällen durch Wasser gereinigt und durch Oxalsäure zersetzt wird. Durch Alkohol wird sie vom oxalsauren Kalk getrennt und durch Wasser gefällt. Sie ist ein weisses krystallinisches Pulver, in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, fällt Eisenoxydsalze olivengrün und reducirt Gold- und Silbersalze. Durch trockene Destillation giebt Moringersäure und Morinsäure Pyromorinsäure,  $C^{12}H^{12}O^4$ , der Pyrocatechusäure isomerisch und in ihrem Verhalten sehr ähnlich.

## 2. Glucoside.

Amygdalin,  $C^{40}H^{54}N^2O^{22} + 6\dot{H}$ , findet sich in den bitteren Mandeln, den Aprikosen-, Pfirsich-, Pflaumen- und Kirschkernen, in den Blättern des Kirschlorbeers (*Prunus Laurocerasus*), in den Blüthen und der Rinde der Traubenkirsche (*Prunus Pados*) u. s. w. Man stellt es aus bitteren Mandeln dar, durch Auspressen des fetten Oels, Auskochen mit Weingeist, Abdestilliren, Hinstellen zur Krystallisation, Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Es bildet weisse, perlmutterglänzende Krystallschuppen von schwach bitterem Geschmack, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether, verliert bei  $+ 120^{\circ}$  C.  $6\dot{H}$ , und wird in höherer Temperatur zersetzt. Die wässerige Auflösung zerfällt mit Emulsin (S. 346) vermischt in Zucker, Bittermandelöl und Cyanwasserstoff,  $C^{40}H^{54}N^2O^{22} + 4\dot{H} = 2(C^{12}H^{24}O^{12}) + C^{14}H^{12}O^2 + \dot{H}N\dot{C}$  (S. 387). Durch Kochen mit Alkalien und alkalischen Erden giebt es Ammoniak und amorphe, saure, zerfliessliche Amygdalinsäure,  $\dot{H}C^{40}H^{52}O^{24}$ , die als mit Zucker gepaarte Mandelsäure (S. 387) oder als mit Zucker und Bittermandelöl gepaarte Ameisensäure,  $= 2C^{12}H^{20}O^{10} + C^{14}H^{12}O^2 + C^2H^2O^3$ , betrachtet werden kann, und bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure auch Kohlensäure, Ameisensäure und Bittermandelöl giebt.

Salicin,  $C^{26}H^{36}O^{14}$ , findet sich in den Rinden und Blättern der meisten Weiden und einiger Pappeln, aus denen man es durch Auskochen mit Wasser, Eindampfen des Wasserextracts mit Bleioxydul zur Abscheidung von Gummi und Gerbsäure, Fällen des gelösten Bleioxyduls mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen bis zur Syrupsdicke darstellt. Es bildet weisse, glänzende Kryställchen von bitterem Geschmacke, die in kaltem Wasser schwer, in kochendem und Alkohol leichter, in Aether unlöslich sind. Es löst sich in Schwefelsäure mit purpurrother Farbe, schmilzt bei  $+ 120^{\circ}$  C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Berührung mit Emulsin (S. 346) zerfällt seine

wässrige Auflösung in Zucker und Saligenin, das durch Aether aus dem eingetrockneten Gemenge ausgezogen werden kann;  $C^{26}H^{36}O^{14} + 2\dot{H} = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{14}H^{16}O^4$ . Das Saligenin,  $C^{14}H^{16}O^4$ , krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, weichen Blättchen, löst sich in kaltem und leichter in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, färbt wässrige Eisenoxydauflösungen tiefblau, schmilzt bei  $+82^{\circ}C$ . und verwandelt sich in höherer Temperatur in Saliretin,  $C^{14}H^{12}O^2$  (isomerisch mit Bittermandelöl), das auch aus Saligenin und Salicin durch Erwärmen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gebildet wird. Letzteres ist amorph, harzähnlich, gelblich, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Aetzlauge löslich. Das Saligenin verwandelt sich durch Erhitzen mit Chromsäurelösung in spirige Säure,  $\dot{H}C^{14}H^{10}O^3$ . Salicin giebt mit verdünnter Salpetersäure kalt digerirt Helicin,  $C^{26}H^{32}O^{14} + 2\dot{H}$ , das in feinen weissen Nadeln krystallisirt, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und in Berührung mit Emulsin in Zucker und spirige Säure zerfällt;  $C^{26}H^{32}O^{14} + 2\dot{H} = C^{12}H^{24}O^{12} + \dot{H}C^{14}H^{10}O^3$ . Mit starker Salpetersäure verwandelt sich Salicin in der Kälte in Nitrospirsäure,  $\dot{H}C^{14}H^8N^2O^9$ , beim Kochen in Trinitrophänylsäure,  $\dot{H}C^{12}H^4N^6O^{13}$ , und Oxalsäure.

Populin,  $C^{40}H^{44}O^{16} + 4\dot{H}$ , ist neben Salicin in der Rinde und den Blättern der Silberpappel enthalten, woraus es in derselben Weise wie Salicin dargestellt wird. Es bildet kleine, farblose Krystalle von süßlichem Geschmacke, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Säuren, woraus es durch kohlen-saures Alkali gefällt wird (Trennung vom Salicin). Durch Emulsin wird es nicht verändert, durch Kochen mit Barytwasser aber in Salicin und Benzoësäure umgewandelt,  $C^{40}H^{44}O^{16} + 2\dot{H} = C^{26}H^{36}O^{14} + \dot{H}C^{14}H^{10}O^3$ . Verdünnte Salpetersäure löst das Populin und scheidet nach kurzer Zeit farblose Krystalle von Benzohelicin,  $C^{40}H^{40}O^{16}$ , ab, die durch Kochen mit Bittererde Benzoësäure und Helicin geben;  $C^{40}H^{40}O^{16} + 2\dot{H} = \dot{H}C^{14}H^{10}O^3 + C^{26}H^{32}O^{14}$ . Populin giebt mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure erwärmt Zucker, Benzoësäure und Saliretin;  $C^{40}H^{44}O^{16} + 2\dot{H} = C^{12}H^{24}O^{12} + \dot{H}C^{14}H^{10}O^3 + C^{14}H^{12}O^2$ ; kochende concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Nitrobenzoësäure,  $\dot{H}C^{14}H^8N^2O^7$ , Trinitrophänylsäure,  $\dot{H}C^{12}H^4N^6O^{13}$ , und Oxalsäure.

Saponin,  $C^{24}H^{40}O^{14}$ , findet sich in der Wurzel von Saponaria officinalis, mehrerer Gypsophilen, Dianthus- und Lychnisarten, von Agrostemma Githago und andern Gewächsen. Man kocht die zerschnittene Wurzel mit schwachem Weingeist aus, lässt den Auszug an kühlem Orte stehen und wäscht das ausgeschiedene Saponin mit Aetheralkohol. Es ist trocken ein weisses, amorphes Pulver von scharfem Geschmack, dessen Staub zum heftigen Niesen reizt, in Wasser leicht löslich zur schäumenden Brühe, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Die wässrige Auflösung, mit Schwefelsäure oder Salzsäure zum Sieden erhitzt, zersetzt sich in weissen Flocken zu Zucker und Chinovasäure,  $C^{24}H^{40}O^{14} + \dot{H} = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{12}H^{18}O^3$ . Die Chinovasäure,  $\dot{H}C^{12}H^{18}O^3$ , ist eine weisse, im nassen Zustande flockige, im trocknen gummiartige, amorphe, geschmacklose Masse, die in Wasser un-

löslich, in Alkohol löslich ist, mit Alkalien bitter schmeckende Salze giebt und auch in den Chinarinden gefunden wird.

Caïncin (Caïncasäure),  $C^{48}H^{78}O^{21}$ , ist ein Bestandtheil der Wurzelrinde von *Chiococca racemosa* (Caïncawurzel). Man kocht die Rinde mit Weingeist aus, destillirt den Alkohol ab, entzieht Gerbsäure durch Haut, fällt mit Bleiessig und zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Sie bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser und Weingeist löslich sind; die wässrige Lösung wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gallertartig, indem sie sich in Zucker und Chinovasäure zersetzt,  $C^{48}H^{78}O^{21} = C^{12}H^{24}O^{12} + 3C^{12}H^{18}O^3$  (s. Saponin).

Aesculin,  $C^{42}H^{48}O^{26}$ , findet sich in der Rinde der Rosskastanie und Esche, im Sandel- und Quassiaholze, aus denen durch Auskochen mit Wasser, Ausfällen von Gerbsäure u. s. w. mit Bleizucker, Niederschlagen des überschüssigen Bleizuckers durch Schwefelwasserstoff, Abdampfen zum Syrup das Aesculin an einem kühlen Orte herauskrystallisirt. Es bildet feine weisse Nadeln von schwach bitterm Geschmacke, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, die wässrige Auflösung erscheint im durchgehenden Lichte gelblich, im reflectirten hellblau (daher die älteren Namen Polychrom und Schillerstoff); die mit Emulsin versetzte wässrige Auflösung oder das mit verdünnter Schwefelsäure erwärmte feste Aesculin zersetzt sich in Zucker und Aesculetin;  $C^{42}H^{48}O^{26} + 4\dot{H} = 2C^{12}H^{24}O^{12} + C^{18}H^8O^6$ . Das Aesculetin,  $C^{18}H^8O^6 + 2\dot{H}$ , krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem wenig, in siedendem Weingeist aber leicht auflöslich sind und auch mit Leichtigkeit von Alkalien mit intensiv gelber Farbe gelöst werden.

Phloridzin,  $C^{42}H^{48}O^{20} + 4\dot{H}$ , kommt in den frischen Wurzelrinden von Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäumen vor, aus denen man es mit kochendem Weingeist auszieht, krystallisiren lässt und wie Salicin reinigt. Es krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Nadeln von bitterm und zusammenziehendem Geschmacke, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Beim Erhitzen verliert es  $4\dot{H}$  und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure erhitzt zerfällt es in Zucker und Phloretin;  $C^{42}H^{48}O^{20} + 2\dot{H} = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{30}H^{28}O^{10}$ . Das Phloretin,  $C^{30}H^{28}O^{10}$ , krystallisirt in weissen Blättchen, die in Wasser und Aether wenig, in Weingeist leicht löslich sind. Feuchtes Phloridzin färbt sich in Berührung mit Ammoniak und Luft tief purpurviolett, indem es in Phloridzeïn,  $C^{42}H^{60}N^4O^{26}$ , verwandelt wird, das sich in Ammoniak löst;  $C^{42}H^{48}O^{20} + 2N\dot{H}^3 + 6O = C^{42}H^{60}N^4O^{26}$ . Durch ein Gemisch von Essigsäure und Alkohol scheidet sich das Phloridzeïn als rothes, beim Trocknen harztartig zusammenbackendes Pulver aus, das in kochendem Wasser mit rother Farbe wenig löslich, in Alkohol und Aether unlöslich ist, in Ammoniak mit purpurblauer Farbe sich löst, die durch Säuren roth, durch Schwefelwasserstoff entfärbt, durch Luftberührung aber wieder hergestellt wird.

Ruberythrin (Ruberythrinaure),  $C^{32}H^{36}O^{18}$ , ist ein Bestandtheil der frischen Krappwurzel (Wurzel von *Rubia tinctorum*), den man durch Auskochen mit Wasser, Fällern durch Bleizucker und der filtrirten Flüssigkeit durch basisch-essigsäures Bleioxydul, Zerlegen der letztern Fällung durch Schwefel-

wasserstoff und Ausziehen des Niederschlags mit siedendem Weingeist gewinnt. Es krystallisirt in gelben, seidenglänzenden Nadeln, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, von Alkalien wird es mit blutrother Farbe gelöst und mit basisch-essigsauerm Bleioxydul verbindet es sich unter scharlachrother Färbung. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Alkalien, oder durch die Einwirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Ferments zersetzt es sich in Zucker und Alizarin,  $C^{32}H^{36}O^{18} = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{20}H^{12}O^6$ ; durch Hefe in Berührung mit Luft unter Verschwinden des Alizarins in Purpurin,  $C^{18}H^{12}O^6$ . In alten Krappwurzeln findet man daher neben wenigem Ruberythrin hauptsächlich Alizarin mit weniger oder mehr Purpurin, welche beiden Stoffe zu den Farbstoffen gehören.

3. Flechtenstoffe. Diese den Flechten oder Lichenen eigenthümlichen Körper sind krystallisirbar, meist geschmacklos, in Wasser schwer- oder unlöslich, von schwach saurem Charakter und geben sich durch ihre Leichtzersetzbarkeit als gepaarte Verbindungen zu erkennen.

Alphorsellsäure,  $C^{32}H^{28}O^{14}$ , findet sich in einer der *Rocella tinctoria* ähnlichen südamerikanischen Flechte und wird aus derselben durch Kochen mit Kalkmilch ausgezogen, durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus lauwarmem Weingeist erhält man sie rein. Sie bildet farblose Nadeln, die in Wasser kaum löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, auch mit den Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze geben und durch Chlorkalk sich dunkelroth färben. Durch längeres Kochen der Lösungen ihrer neutralen alkalischen Salze spaltet sie sich in Orsellinsäure (Lecanorsäure),  $\frac{1}{2} C^{16}H^{14}O^7$ , die in farblosen, bitterlich-sauren Nadeln krystallisirt, in Wasser und Alkohol löslich ist und mit den Alkalien und alkalischen Erden lösliche neutrale Salze giebt. Durch Kochen mit Alkohol liefert die Alphorsellsäure Krystalle von orsellinsaurem Aethoxyd (Lecanoräther),  $C^4H^{10}O + C^{16}H^{14}O^7$ , die in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Orsellinsäure zerfällt beim Erhitzen oder längeren Kochen ihrer wässerigen Auflösung in Kohlensäure und Orcin,  $\frac{1}{2} C^{16}H^{14}O^7 = 2\ddot{C} + C^{14}H^{16}O^4$ . Das Orcin,  $C^{14}H^{16}O^4 + 2\ddot{H}$ , krystallisirt in farblosen, süß schmeckenden Säulen, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, bei  $+100^{\circ}C$ . schmelzen und  $2\ddot{H}$  verlieren und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Mit Ammoniak übergossen der Luft ausgesetzt giebt es eine dunkelrothe Lösung, aus der Essigsäure Orcein,  $C^{14}H^{14}N^2O^6$ , als braunes Pulver fällt; es erzeugt mit Alkali violettrothe Lösungen, welche durch Schwefelwasserstoff entfärbt werden, deren Farbe aber durch Säuren unter Austreibung von Schwefelwasserstoff sich wieder herstellt.

Betorsellsäure,  $C^{34}H^{32}O^{16}$ , kommt in einer auf dem Cap wachsenden Varietät von *Rocella tinctoria* vor und wird auf dieselbe Weise wie die vorige dargestellt. Sie ist letzterer ähnlich, zerfällt aber beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Alkalien in Orsellinsäure und Roccellinin,  $C^{18}H^{16}O^7$ , das in weissen haarförmigen Krystallen anschießt, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, durch Chlorkalk gelbgrün gefärbt, durch Ammoniak und Luft aber nicht roth wird.

Evernsäure,  $C^{34}H^{32}O^{14}$ , ist in *Evernia prunastri* enthalten, aus der sie durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure erhalten wird. Sie bildet kleine gelbliche Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und

Aether leicht löslich sind, auch mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze geben. Durch Kochen mit verdünnten alkalischen Lösungen zerfällt sie in Orsellinsäure und Everninsäure,  $C^{34}H^{32}O^{14} + \dot{H} = C^{16}H^{14}O^7 + C^{18}H^{20}O^8$ . Die Everninsäure,  $C^{18}H^{20}O^8$ , bildet haarförmige, farblose Krystalle, die in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und weder durch Chlorkalk, noch durch Ammoniak und Luft in der Farbe verändert werden.

Erythrinsäure,  $C^{40}H^{44}O^{20}$ , findet sich in *Rocella tinctoria* var. *fusciformis* und wird wie die vorige dargestellt. Sie krystallisirt in weissen Nadeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem wenig, aber leicht in Alkohol und Aether und wird durch Chlorkalk blutroth. Durch Kochen mit Wasser, Alkohol oder Barytwasser zerfällt sie in Orsellinsäure und Pikroerythrin,  $C^{40}H^{44}O^{20} + \dot{H} = C^{16}H^{14}O^7 + C^{24}H^{32}O^{14}$ . Das Pikroerythrin,  $C^{24}H^{32}O^{14}$ , giebt farblose, bitter schmeckende Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und durch Chlorkalk und durch Ammoniak und Luft roth gefärbt werden. Durch länger fortgesetztes Kochen der Erythrinsäure wird das gebildete Pikroerythrin zerstört und Kohlensäure, Orcin und Erythroglucin erzeugt,  $C^{24}H^{32}O^{14} + \dot{H} = 2\dot{C} + C^{14}H^{16}O^4 + C^8H^{20}O^8$ . Das Erythroglucin,  $C^8H^{20}O^8$ , bildet grosse, farblose, diamantglänzende Krystalle, die schwach süß schmecken, in Wasser und Alkohol löslich sind, und weder durch Chlorkalk, noch durch Ammoniak und Luft gefärbt werden.

Usninsäure,  $C^{38}H^{36}O^{14}$ , ist ein sehr verbreiteter Bestandtheil der Flechten und in vielen Gattungen, besonders in allen Arten der Gattung *Usnea* gefunden worden. Man stellt sie ebenso wie die vorhergehenden Flechtenstoffe dar. Sie bildet schwefelgelbe, durchsichtige Säulchen, die bei  $+200^{\circ}C$ . schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in heissem Aether leicht löslich sind, mit den Alkalien lösliche Salze liefern, die bei überschüssigem Alkali sich durch Luftberührung roth färben. Durch trockene Destillation wird sie zersetzt unter Bildung von Betorcin,  $C^{16}H^{20}O^4$ , einem krystallisirbaren und sublimirbaren, süß schmeckenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Körper, der durch Chlorkalk und Ammoniak und Luft sich roth färbt.

Parietinsäure (Chrysophansäure),  $C^{40}H^{32}O^{12}$ , kommt in der *Parmelia parietina* und in der Rhabarberwurzel vor; aus jener gewinnt man sie wie die übrigen Flechtenstoffe, aus dieser durch Ausziehen mit Aether. Sie krystallisirt in hochgelben Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether mit gelber und in Alkalien mit rother Farbe löslich sind, und durch warme starke Salpetersäure in einen rothen, mit dunkelvioletter Farbe in Ammoniak auflöselichen Körper verwandelt werden.

Cetrarsäure,  $C^{34}H^{32}O^{15}$ , ist im isländischen Moos (*Cetraria islandica*) enthalten, dessen Bitterkeit sie veranlasst. Sie wird durch alkalihaltigen Weingeist ausgezogen und daraus durch Salzsäure gefällt. Sie bildet farblose, haarförmige Krystalle von stark bitterm Geschmacke, ist in Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich, auch löslich in Alkalien mit gelber Farbe, die sich an der Luft bald mit Zerstörung der Säure in Braun umändert, was auch schon beim Kochen mit Wasser und Alkohol geschieht.

Roccellensäure,  $\dot{H}C^{24}H^{44}O^5$ , und Lichesterinsäure,  $\dot{H}C^{28}H^{46}O^5$ , sind in weissen Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Körper, die über  $+ 120^{\circ} C.$  unverändert schmelzen und mit Alkalien seifenähnliche, in Wasser lösliche Verbindungen geben. Jene findet sich in der Roccella tinctoria, aus der sie mit Ammoniak, diese in der Cetraria islandica, aus der sie wie die Cetrarsäure ausgezogen wird, von der sie nur durch wiederholtes Umkrystallisiren zu trennen ist. Beide letzteren Stoffe reihen sich an die Fettsäuren.

#### 4. Bitterstoffe.

Rutin,  $C^{12}H^{12}O^6 + 2\dot{H}$ , in der Raute (*Ruta graveolens*), den Kapern (Blüthenknospen von *Capparis spinosa*) und den sogenannten chinesischen Gelbbeeren (Stengelstücke und Blüthentheile einer Papilionacee). Krystallinisches, grünlichgelbes Pulver, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, in Alkalien rothgelb und leicht zersetzbar durch Luftberührung.

Anthiarin,  $C^{14}H^{20}O^5 + 2\dot{H}$ , in der Anthiaris toxicaria auf Java, aus der das zum Vergiften der tödtlichen Waffen gebrauchte Upas-Anthiar gemacht wird. Weisse glänzende Blättchen, in Wasser schwer, in Alkohol leichter, in Aether fast unlöslich; die kleinste Dosis bewirkt ins Blut gebracht den Tod.

Absynthiin,  $C^{16}H^{20}O^4 + \dot{H}$ , im Wermuth (*Artemisia Absinthium*). Amorph, bräunlichgelb, sehr bitter, schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, in Alkalien hochgelb, in concentrirter Schwefelsäure an der Luft blau.

Smilacin,  $C^{18}H^{30}O^6$ , in der Sassaparille (Wurzel von *Smilax Sassa-parilla* &c.). Farblose Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Weingeist leicht löslich sind. Die kochend bereitete wässerige Lösung schäumt stark und schmeckt bitter und widrig.

Quassiin,  $C^{20}H^{24}O^6$ , im Holze von *Quassia amara* und *Q. excelsa* in Südamerika. Weisse, zur amorphen Masse schmelzbare Blättchen von intensiv bitterm Geschmacke, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind.

Pikrotoxin,  $C^{20}H^{24}O^8$ , in den Kockelskörnern (Früchten von *Menispermum Cocculus*). Farblose, sehr bitter schmeckende Blättchen, die sehr giftig, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Assamar,  $C^{20}H^{22}O^{11}$ , erzeugt sich durch die trockene Destillation und bei der Röstung organischer Substanzen, und ist die Ursache des bitteren Geschmacks gerösteter oder angebrannter Nahrungsstoffe. Amorphe gummiartige, rein bitter schmeckende Masse, an der Luft rasch zerfliessend, sehr leicht in Wasser löslich, schwer löslich in Aether.

Peucedanin,  $C^{24}H^{24}O^6$ , in der Wurzel von *Peucedanum officinale*. Kleine, farblose, schmelzbare Krystalle, die in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether löslich sind.

Athamantin,  $C^{24}H^{30}O^7$ , in der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum*. Farblose, schmelzbare Säulen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Zerfällt beim Kochen mit Säuren und Alkalien in Valeriansäure,  $\dot{H}C^{10}H^{18}O^3$ , und Oroselon,  $C^{14}H^{10}O^3$  (mit wasserfreier Benzoësäure isomerisch), einen geschmacklosen, krystallisirbaren, in Wasser unlöslichen, in Weingeist und Aether schwer löslichen Körper.

**Apiin**,  $C^{24}H^{28}O^{13}$ , in der Petersilie (*Apium petroselinum*). Weisses, lockeres, amorphes, geschmackloses Pulver, in kaltem Wasser und Weingeist fast unlöslich, leicht löslich in beiden beim Kochen, wesshalb es sich beim Erkalten als Gallerte ausscheidet. Färbt schwefelsaure Eisenoxydullösung blutroth.

**Santonin**,  $C^{30}H^{36}O^6$ , im Wurmsamen (Blumenspitzen von *Artemisia santonica*). Farblose Säulen von schwach bitterm Geschmacke, schmelzbar, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, in alkalischer Kalilösung mit vorübergehend karminrother Farbe löslich.

**Aloin**,  $C^{34}H^{36}O^{14} + \bar{H}$ , in der Aloë, dem eingetrockneten Saft der Aloëblätter. Farblose Nadeln von süsslich-bitterm Geschmacke, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, beim Erwärmen leicht unter Wasserverlust zur braunen harzähnlichen Masse schmelzend. Durch Kochen mit starker Salpetersäure entsteht Chrysaminsäure,  $\bar{H}C^{14}H^2N^4O^{11}$ , grünlichgelbes, glänzendes Pulver, das beim Erhitzen verpufft, in Wasser schwierig, aber mit Purpurfarbe löslich ist, in Alkohol, Aether und Säuren sich leichter löst und mit Basen rothe, goldgrün glänzende krystallisirbare Salze giebt.

**Limonin**,  $C^{42}H^{50}O^{13}$ , in den Citronen- und Apfelsinenkernen. Weisses, glänzendes, bitter schmeckendes Pulver, schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und Essigsäure, am leichtesten in Kali; mit blutrother Farbe in Schwefelsäure.

**Columbin**,  $C^{42}H^{44}O^{14}$ , in der Columbowurzel (von *Menispermum palmatum*). Farblose, bitter schmeckende Krystalle, schmelzbar, unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Weingeist, leicht löslich in Alkalien.

##### 5. Süsstoffe.

**Mannit**,  $C^6H^{14}O^6$ , ist der Hauptbestandtheil der Manna, des eingetrockneten Saftes der Mannaesche (*Fraxinus Ornus*), findet sich ausserdem in den Sellerieknollen, in Pilzen, gewissen Fucoideen und scheint bei der sogenannten Schleimgährung in zuckerhaltigen Körpern zu entstehen, wie im Honig, in den Runkelrüben, im Spargel u. s. w. Farblose Nadeln von süssem Geschmacke, bei  $+ 166^{\circ}C$ . schmelzbar, in kaltem Wasser und kochendem Weingeist leicht löslich, schwer löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in Aether. Giebt mit Kali und Kupfervitriol eine blaue Flüssigkeit, die auch beim Kochen kein Kupferoxydul abscheidet, und wird durch Hefe nicht verändert. In concentrirter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure versetzt scheidet sich Nitromannit,  $C^6H^8N^6O^{18}$ , aus, der in kaltem Wasser unlöslich ist, aus kochendem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, beim schnellen Erhitzen und durch starken Schlag heftig explodirt. Mannit giebt beim Kochen mit Salpetersäure Zuckersäure und Oxalsäure.

**Sorbit**,  $C^6H^{12}O^6$ , ist im gegohrenen Saft der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) gefunden worden. Farblose, harte, zweigliedrige Krystalle von süssem Geschmacke, in Wasser leicht löslich, in Alkohol wenig. Ist links circularpolarisirend, giebt mit Kali und Kupfervitriol eine blaue, bei gelindem Erwärmen Kupferoxydul absetzende Lösung, liefert aber beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Krümelzucker und ist nicht gährungsfähig. Schliesst sich den Kohlenhydraten an.

**Quercit**,  $C^6H^{12}O^6$ , ist ein Bestandtheil der Eicheln. Krystallisirt in süssen, farblosen Säulchen, die bei  $+ 235^{\circ}C$ . unter Zersetzung schmelzen,

aus Kali-Kupferoxyd selbst beim Kochen wenig Oxydul reduciren und nicht gährungsfähig sind. Giebt mit concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure eine harzartig aussehende, explodirende Nitroverbindung und mit Salpetersäure gekocht Oxalsäure.

Glycyrrhizin,  $C^{18}H^{22}O^6 + H$ , ist im Süssholz (Wurzel von *Glycyrrhiza glabra*) und dem daraus bereiteten festen Extract, dem Lakritzensaft, enthalten. Gelbe, gummiähnliche, amorphe, widrig süsse Masse, in Wasser und Alkohol löslich, fällbar durch überschüssige Schwefelsäure in Verbindung mit derselben, auch verbindbar mit Basen zu leicht löslichen Verbindungen, schmelzbar bei  $+ 200^{\circ} C.$  unter Zersetzung, der Gährung nicht fähig.

### VIII. Die Farbstoffe.

Die unter dem Namen Farbstoffe hier vereinigten Körper sind sämmtlich mit einer bestimmten Farbe versehen, hinsichtlich ihrer chemischen Charaktere aber sehr verschieden. Manche sind indifferent, andere weisen sich als schwache Säuren aus, noch andere, welche indessen erst später abgehandelt werden, sind basischer Natur; auch unter den schon früher aufgeführten Stoffen, z. B. unter den Proteinstoffen und Extractivstoffen sind einige hierher zu zählen. Einige Farbstoffe enthalten Stickstoff, die meisten aber sind stickstofffreie Körper. Die Mehrzahl derselben gehört dem Pflanzenkörper an, nur wenige werden im Thierkörper gefunden.

Chlorophyll (Blattgrün),  $C^{18}H^{18}N^2O^8$ , ist der allgemein verbreitete, aber in äusserst geringer Menge vorkommende, grün färbende Bestandtheil der Gewächse, der gewöhnlich in Gestalt grün gefärbter Körner, deren Oberfläche jedoch nur aus dem Farbstoffe besteht, in den Zellen abgelagert erscheint. Es ist ein dunkelgrünes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und leichter noch in Aether, concentrirter Salz- und Schwefelsäure mit grüner Farbe im reflectirten und blutrother im durchgehenden Lichte; aus den sauren Lösungen durch Wasser fällbar.

Xanthophyll (Blattgelb), im Herbste aus dem Chlorophyll entstehend; gelbe, schmierige, leicht schmelzbare Masse, in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether und Alkalien mit gelber Farbe; wird durch Luft gebleicht.

Erythrophyll (Blattroth) im Herbste ebenfalls aus dem Chlorophyll sich bildend; amorphe, rothe Masse, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich, unlöslich in Aether; giebt mit Basen grasgrüne Verbindungen, die alkalischen werden durch Huminbildung bald braun.

Luteolin, findet sich im Wau (*Reseda luteola*); hochgelbe Krystall-schuppen, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe, mit Basen gelbe Verbindungen gebend.

Chrysothamin,  $C^{46}H^{44}O^{22}$ , in den persischen Beeren (Früchten von *Rhamnus tinctoria*); hochgelbe, glänzende Nadeln, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besser noch in Aether, giebt mit Basen gelbe Verbindungen; verwandelt sich durch Kochen mit Wasser an der Luft in Xanthorhamnin,  $C^{46}H^{48}O^{28}$ , eine bräunliche, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Masse, die auch in den kleinen braunen Beeren vorkommt.



Quercitrin,  $C^{16}H^{16}O^9 + \bar{H}$ , in der Rinde von *Quercus tinctoria* in Nordamerika (Quercitron); gelbe, glänzende Krystalschuppen von bitterlichem Geschmacke, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und fast gar nicht in Aether; giebt mit Basen gelbe oder olivengrüne Verbindungen.

Gentianin,  $C^{14}H^{10}O^5$ , in der Wurzel von *Gentiana lutea*; feine hellgelbe Nadeln ohne Geschmack, in Wasser kaum, in Aether leichter, in heissem Alkohol am besten löslich, giebt gelbe Verbindungen mit den Basen, und in concentrirter Salpetersäure gelöst und durch Wasser gefällt Nitrogentianin,  $C^{14}H^8N^2O^9 + \bar{H}$ , das durch Alkalien kirschroth gefärbt wird.

Euxanthin,  $C^{40}H^{32}O^{21} + 2\bar{H}$ , an Bittererde gebunden im Indischgelb, einem aus Asien gebrachten Farbstoff unbekannter Abstammung; blassgelbe, seidenglänzende, süsslich-bittere Nadeln, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter löslich. Löst sich auch mit gelber Farbe in Alkalien und giebt mit Basen überhaupt gelbe Verbindungen. Durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Versetzen mit Wasser, oder durch Erhitzung bis zu  $+180^{\circ}C$ . entsteht Euxanthon,  $C^{26}H^{16}O^8$ , das in gelben Nadeln krystallirt, sublimirbar ist; in Wasser und Aether wenig, in kochendem Alkohol leicht löslich ist. Salpetersäure verwandelt das Euxanthin in mehrere Nitroverbindungen und zuletzt in Nitrostyphninsäure,  $\bar{H}^2 C^{12}H^2N^6O^{14}$ .

Curcumin,  $C^{32}H^{42}O^8$ , in der Wurzel von *Curcuma longa* in Ostindien; amorphe, harzähnliche, zimtbraune Masse von hochgelbem Pulver, leicht schmelzbar, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother, in Alkalien mit braunrother Farbe.

Orellin, im Orlean, einem Färbematerial, das aus dem Fruchtfleisch der *Bixa orellana* in Südamerika bereitet wird; braunrothe, amorphe Masse, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit rother, in Alkalien mit brauner, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe.

Carminsäure,  $C^{28}H^{28}O^{16}$ , in der Cochenille, den getrockneten Weibchen des auf mexikanischen Cactusarten lebenden *Coccus Cacti*; amorphe, rothbraune, zum schön rothen Pulver zerreibliche Masse, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, die wässrige Auflösung wird von einer geringen Menge Alaun oder Zinnsuperchlorid in Gegenwart von etwas Alkali carminroth gefällt (Carmin), mit derselben Farbe in Ammoniak löslich (Carmindinte).

Brasilin, im Fernambuk- oder Brasilienholz (*Caesalpinia echinata* und *C. Sapan*); pommeranzengelbe Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether mit rother Farbe löslich, durch Säuren gelb, durch Alkalien violett werdend und mit Basen rothe Verbindungen gebend.

Hämatoxylin,  $C^{40}H^{34}O^{15} + 8\bar{H}$ , im Blau- oder Campecheholz (*Haematoxylon campechianum*) in Mittelamerika; honiggelbe, süss schmeckende Nadeln, in kaltem Wasser wenig, besser in kochendem, am besten in Alkohol und Aether löslich. In Ammoniak aufgelöst der Luft ausgesetzt färbt es sich allmählig dunkelroth und giebt dann mit Essigsäure einen rothbraunen Niederschlag von Hämatein,  $C^{40}H^{28}O^{15} + \bar{H}$ , das beim Trocknen metallischdunkelgrün wird, aber ein rothbraunes Pulver giebt, das in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren mit rothbrauner oder braungelber Farbe löslich

ist. Das Hämatein-Ammoniak,  $(2N H^3) C^{40} H^{28} O^{15}$ , giebt beim Verdunsten violett-schwarze Krystallkörner; mit Metalloxyden verbindet sich das Hämatein zu dunkelblauen und violetten Verbindungen.

Alizarin,  $C^{20} H^{12} O^6$ , S. 403, krystallisirt mit  $\dot{H}$  aus Alkohol oder Aether in bräunlichgelben Krystallen oder Schuppen, die bei  $+ 100^{\circ} C.$  das Wasser verlieren und in höherer Temperatur in pommeranzengelben Nadeln sublimiren. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in kochendem Wasser und besser noch in Alkohol oder Aether mit gelber Farbe. Kalte Alaunauflösung löst es nicht, heisse aber mit rother Farbe. In den Alkalien ist es mit violetter, in Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien mit rother Farbe löslich. Thonerdeauflösungen geben mit letztern Lösungen einen dunkel-rosenrothen Niederschlag (Krapplack). Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe und lässt es beim Verdünnen wieder unverändert fallen. Mit Basen giebt es rothe, violette oder blaue Verbindungen. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es in Phthalsäure (S. 386) und Oxalsäure verwandelt;  $C^{20} H^{12} O^6 + 8O = \dot{H}^2 C^{16} H^8 O^6 + 2C^2 O^3$ .

Purpurin,  $C^{18} H^{12} O^6$ , S. 403; krystallisirt wasserfrei aus Alkohol, in rothen, aus Weingeist mit  $\dot{H}$  in pommeranzengelben Nadeln, die bei  $+ 100^{\circ} C.$   $\dot{H}$  verlieren und in höherer Temperatur in rothen Krystallen sublimiren. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in kochendem, am leichtesten in Alkohol und Aether mit rother Farbe. In kalter und besser noch in heisser Alaunauflösung ist es mit rother Farbe löslich, Schwefelsäure verdrängt es aus dieser Lösung. In Alkalien löst es sich mit kirschrother Farbe und verhält sich sonst wie Alizarin. Seine Verbindungen mit Basen sind roth oder violett. Salpetersäure verwandelt es auch in Phthalsäure (S. 386) und Oxalsäure;  $C^{18} H^{12} O^6 + 5O = \dot{H}^2 C^{16} H^8 O^6 + C^2 O^3$ .

Santalin,  $C^{30} H^{26} O^9 + \dot{H}$ , im Sandelholze (*Pterocarpus santalinus*); rothes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich mit rother Farbe in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure, mit violetter Farbe in Alkalien; die Verbindungen mit Basen sind violett oder roth.

Anchusin, in der Alkanna (Wurzel von *Anchusa tinctoria*); schwärzlich-rothe amorphe Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit carmoisinrother und in Alkalien mit blauer Farbe, giebt mit Basen blaue, violette oder rothe Verbindungen.

Carthamin,  $C^{14} H^{16} O^7$ , im Safflor (Blumenblätter von *Carthamus tinctorius*) neben durch Wasser ausziehbarem gelbem Farbstoffe; amorphes dunkelrothes Pulver mit metallisch-grünem Glanze, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht und mit Purpurfarbe, in Aether gar nicht, und in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien leicht mit gelbrother Farbe löslich, die durch Luft-berührung und Zersetzung des Carthamins sich bald bräunt. Aus der alkali-schen Lösung durch organische Säuren unverändert fällbar.

Orcein,  $C^{14} H^{14} N^2 O^6$ , S. 403, ist ein Bestandtheil der Orseille (Persio-Cudbear), eines violettrothen Farbetegs, der in der Färberei gebraucht, und aus den Flechten, welche Alph- und Betorsellsäure, Evern- und Erythrinsäure enthalten, bereitet wird. Man lässt nämlich die gemahlene Flechten mit Urin gähren und setzt sie dann längere Zeit hindurch unter wiederholtem Befeuchten mit Urin der Luft aus. Lackmus wird auf ähnliche Weise aus gemahlene Flechten dargestellt, nur setzt man Pottasche und Kalk zu, und wenn die

Farbe hervorgekommen häufig noch Verdickungsmittel, wie Gyps oder Kreide, formt in kleine Würfel und trocknet. Blaue Kalkfarbe; zu Lackmuspapier, wozu entweder der unveränderte oder mit etwas Essigsäure geröthete wässrige Auszug benützt wird.

Indigo ist ein aus einem Gemenge verschiedener Körper bestehendes Farbematerial, in welchem der Hauptbestandtheil Indigblau ist und das aus mehreren Arten von Indigofera in Mittelamerika und Ostindien, auch aus Nerium tinctorium in Ostindien bereitet wird. Die genannten Pflanzen enthalten nämlich nicht näher gekannte Stoffe, vielleicht ein Glucosid, die durch Gährung verändert eine Substanz an Wasser abgeben, welche durch Luftberührung sich als Indigo niederschlägt. Derselbe unbekannt Körper ist auch im Waid (*Isatis tinctoria*) und im *Polygonum tinctorium* enthalten; die Blätter, namentlich der ersten Pflanze, dienten früher ausschliesslich zum Blaufärben.

Indigblau,  $C^{16}H^{10}N^2O^2$ , dunkelblaue, amorphe Masse mit kupferähnlichem Glanze, in höherer Temperatur unter partieller Zersetzung sublimirbar zu dunkelkupferfarbigen Krystallblättchen, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnter Schwefel- und Salzsäure und in verdünnten alkalischen Laugen. Wird in Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden und leicht oxydirbaren Körpern, welche Wasser zersetzen, durch den Wasserstoff im Moment des Freiwerdens in Indigweiss,  $C^{16}H^{12}N^2O^2$ , umgewandelt, das sich in Verbindung mit den Basen mit gelber Farbe in Wasser löst, durch Salzsäure als weisse, schimmernde Krystallschuppen aussondert, aber sowohl im freien, als an Basen gebundenen Zustande durch Luftberührung schnell wieder indigblau wird. Man stellt daher aus Indigo dadurch reines Indigblau dar, dass man zuerst eine Lösung von Indigweiss-Alkali bereitet, entweder durch Schütteln von gepulvertem Indigo, Krümelzucker, Weingeist und starker alkalischer Lauge, oder von Indigo, Eisenvitriol, Kalkhydrat und Wasser in einer verschliessbaren Flasche, die geklärte Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure gießt und den weissen, schnell blau werdenden Niederschlag mit lufthaltigem Wasser auswäscht. Zum Blaufärben mit Indigo braucht man eben solche Auflösungen von Indigweiss-Alkali, die man entweder auf die erstere Weise (kalte Küpe), oder durch Zusammenstellen von leicht faulenden organischen Substanzen, wie Waid, schlechtem Krapp, Kleie mit Wasser, Indigo und Kalk in einem tiefen, schwach geheizten Gefässe-(warme Küpe) erhält.

Durch Behandeln des Indigos mit concentrirter Schwefelsäure erhält man mehrere gepaarte Schwefelsäuren. Purpurschwefelsäure,  $\frac{1}{2}C^{32}H^{20}N^4O^4S^2$ , entsteht bei nicht zu lang dauernder Einwirkung von englischer Schwefelsäure; es ist eine amorphe, dunkelpurpurblaue Masse, die in Wasser und Alkohol löslich, in überschüssiger Schwefelsäure unlöslich ist. Indigschwefelsäure,  $\frac{1}{2}C^{16}H^{10}N^2O^2S^2$ , entsteht neben Indigunterschwefelsäure, wenn englische Schwefelsäure längere Zeit, und besser noch rauchende Schwefelsäure, auf Indigo einwirken, wodurch sich ein blauer Syrup bildet, der beim Verdünnen mit Wasser etwa noch vorhandene Purpurschwefelsäure zurücklässt. Beide gepaarten Säuren sind amorphe, dunkelblaue Massen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, von überschüssiger Schwefelsäure nicht gefällt werden, sich aber direct auf Schafwolle befestigen, nach deren Auswaschen mit reinem Wasser sie sich mit etwas Alkali ablösen lassen. Die

indigblauschwefelsauren und -unterschwefelsauren Alkalien sind den Säuren ähnlich, die Kalisalze in Wasser leicht, in schwefelsaurer Kalilösung unlöslich; indigschwefelsaures Ammoniak ist in Alkohol unlöslich, während indigunterschwefelsaures Ammoniak darin löslich ist. Ein Gemenge der Kalisalze wird als in Wasser lösliche blaue Farbe, namentlich zum Bleuen der Wäsche und in der Färberei benutzt. Die Lösungen aller dieser blauen Körper in Wasser werden durch reducirende Substanzen unter Luftabschluss entfärbt; beim Luftzutritt erscheint die blaue Farbe wieder.

Durch oxydirende Körper wird Indigo in Isatin und durch Salpetersäure zuerst in Isatin, dann in Nitrospirsäure und zuletzt in Trinitrophenylsäure verwandelt.

Isatin,  $C^{16}H^{10}N^2O^4$ , erhält man durch Oxydation des Indigos mit verdünnter Chrom- oder Salpetersäure; gelbrothe, zweigliedrige Säulchen, in kaltem Wasser wenig, besser in kochendem, am besten in siedendem Alkohol mit braunrother Farbe löslich, schmelzbar und mit theilweiser Zersetzung sublimirbar. Wird von concentrirter Kalilauge mit dunkelpurpurrother Farbe gelöst und von Salzsäure unverändert wieder abgeschieden. Erhitzt man aber die Kalilösung, so wird sie gelb und enthält dann isatinsaures Kali, das man durch Bleizucker zersetzen und aus dem Bleisalz die Säure durch Schwefelwasserstoff isoliren kann. Die Isatinsäure,  $H C^{16}H^{12}N^2O^5$ , ist weiss, krystallinisch und in Wasser leicht auflöslich; die wässrige Auflösung kann nur über Schwefelsäure abgedampft werden, weil sie beim Erhitzen in Isatin und Wasser zerfällt. Isatin, in Alkohol heiss aufgelöst und mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium unter Luftabschluss hingestellt, giebt Isatyd,  $C^{16}H^{12}N^2O^4$ , in weissen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in heissem Alkohol wenig löslichen Schuppen. Wird in die alkoholische Auflösung des Isatins Schwefelwasserstoffgas geleitet, so scheidet sich Isatyd und Schwefel aus, während in der Auflösung Sulfisatin,  $C^{16}H^{12}N^2O^2S^2$ , sich befindet, das durch Wasser als gelblichgraues, in Wasser unauflösliches, in kochendem Wasser erweichendes, in heissem Alkohol und Aether leicht auflösliches Pulver gefällt wird. Durch Kali scheidet die alkoholische Lösung des Sulfisatins Sulfisatyd,  $C^{16}H^{12}N^2O^3S$ , als weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser unlöslich, auch in Alkohol und Aether wenig löslich ist, aus, während gleichzeitig Schwefelkalium entsteht. Trocknes Sulfisatin, mit Kalilösung und Weingeist so lange gerieben, bis es rosenroth geworden und dann mit Wasser versetzt, giebt Schwefelkalium, unterschwefligsaures Kali und Indin,  $C^{32}H^{24}N^4O^4$ , ein dunkelrosenrothes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether kaum lösliches Pulver. Isatyd, Sulfisatin, Sulfisatyd und Indin geben mit Kalilösung gekocht Indyd,  $C^{32}H^{26}N^4O^5$ , blassgelbe Nadeln, die in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol in geringer Menge löslich sind und durch Erhitzen in Wasser und braunviolett Indin zersetzt werden. Durch Kochen von Sulfisatin mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak sondert sich Isaten,  $C^{16}H^{12}N^2O^3$ , in farblosen kleinen Krystallen aus; es ist in Alkohol wenig löslich und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Isatin und Indin.

Leitet man Chlorgas in eine kochende Auflösung von Isatin in Wasser, oder in Wasser, in dem man feingeriebenen Indigo aufgeschlämmt erhält, so scheiden sich rothgelbe Flocken, in jenem Falle von Chlorisatin, in diesem von Chlorisatin und Bichlorisatin, aus, die durch Lösen in siedendem Alkohol und

Krystallisation getrennt werden. Chlorisatin,  $C^{16} H^8 Cl^2 N^2 O^4$ , krystallisirt in pomeranzengelben, zweigliedrigen Kryställchen, die in kaltem Wasser wenig, besser in kochendem, am besten in siedendem Alkohol löslich sind. Es löst sich mit rother Farbe in Kalilauge, beim Erhitzen wird die Lösung gelb unter Bildung von chlorisatinsaurem Kali; die darin enthaltene Chlorisatinsäure,  $\dot{H}C^{16} H^{10} Cl^2 N^2 O^5$ , lässt sich aber nicht isoliren, sondern zerfällt beim Abscheiden sogleich in Chlorisatin und Wasser. Das chlorisatinsaure Kali krystallisirt in hellgelben Krystallblättchen; seine wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge, unter denen das gelbe Bleisalz das durch Krystallisation scharlachroth, und das gelbbraune Kupfersalz, das ebenso blutroth wird, die merkwürdigsten sind. Bichlorisatin,  $C^{16} H^6 Cl^4 N^2 O^4$ , krystallisirt in morgenrothen Nadeln, ist im Allgemeinen löslicher, als das Chlorisatin, in seinem Verhalten ihm aber sehr ähnlich. Mit Kalilauge erhitzt, liefert es bichlorisatinsaures Kali, aus dem Säuren in der Kälte gelbe Bichlorisatinsäure,  $\dot{H}C^{16} H^8 Cl^4 N^2 O^5$ , fällen, die erst beim Erhitzen sich in Bichlorisatin und Wasser zersetzt. Das Bleisalz der Bichlorisatinsäure ist gelb, aber verändert sich nicht, das Kupfersalz aber ist anfänglich rostbraun und kleisterig, wird dann grüngelb und flockig und zuletzt carminroth und körnig. — Als letzte Producte der Einwirkung von Chlor (und den Säuren des Chlors) auf Indigblau erscheinen Pentachlorophänylsäure,  $\dot{H}C^{12} Cl^{10} O$ , und Chloranil,  $C^{12} Cl^8 O^4$ , welche auch aus spiriger und Spirsäure, Phänylsäure, Chinon und Salicin entstehen.

Durch Kochen von Indigopulver mit concentrirter Kalilauge gewinnt man eine gelbrothe Lösung, die mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisirt, filtrirt, zur Trockne abgedunstet und mit Weingeist behandelt anthranilsaures Kali giebt; durch Abdestilliren des Weingeists, Lösen in wenig heissem Wasser und Zusatz einer Säure krystallisiren farblose Blättchen von süsslich schmeckender Anthranilsäure,  $\dot{H}C^{14} H^{12} N^2 O^3$ , heraus; sie löst sich in kaltem Wasser schwer, leicht in kochendem, Alkohol und Aether, ist schmelz- und sublimirbar, wird durch salpetrige Säure in Wasser, Stickgas und Spirsäure,  $\dot{H}C^{14} H^{10} O^5$ , mit Glaspulver gemengt, schnell erhitzt in Kohlensäure und Anilin,  $C^{12} H^{14} N^2$ , zerlegt. Erhitzen von Indigo mit trockenem Kalihydrat bis zu  $+ 300^{\circ} C$ . liefert unter Wassertoff- und Ammoniakentwicklung spirsäures Kali.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin und seine Umwandlungsproducte entsteht eine grosse Reihe neuer Verbindungen, in welche die Elemente des Ammoniaks eingehen. Als Beispiel diene nur Folgendes. Ammoniak löst Isatin mit rother Farbe auf, durch gelindes Erwärmen entsteht isatin-saures Ammoniak, durch Abdampfen zur Trockne isatinaminsaures Ammoniak, und durch Erhitzen des letzteren Wasser und Isamid. Das isatinaminsaure Salz erhält man am besten durch Fällen einer weingeistigen Lösung von isatin-saurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak und Abdampfen. Mit Salzsäure zersetzt giebt es Isatinaminsäure,  $\dot{H}C^{32} H^{24} N^6 O^7$ , die in scharlachrothen Blättchen krystallisirt, sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, aber leicht in Aether löst und beim Kochen mit Säuren Ammoniaksalz und Isatin liefert. Isamid,  $C^{32} H^{28} N^4 O^6$ , ist ein gelbes, in Wasser, Alkohol und Aether fast

unlösliches Pulver, das beim längeren Kochen mit Wasser die Elemente desselben bindet und sich wieder als isatinaminsaures Ammoniak auflöst.

Die Färberei und der Zeugdruck beschäftigen sich mit der unauwaschbaren Befestigung organischer und theilweise auch anorganischer Farbstoffe auf Seide, Wolle, Baumwolle und Leinen, von denen die beiden ersteren sie im Allgemeinen leichter annehmen, als die beiden letzteren, zumal das Leinen. Man pflegt die Farbstoffe in substantive und adjective zu theilen, je nachdem sie fähig sind, sich direct mit der zu färbenden Faser zu verbinden, oder dazu eines Zwischenmittels bedürfen. Die Verbindung sowohl der Farbstoffe selbst mit der Faser, als die der eben erwähnten Zwischenmittel (Beizen, Mordants) ist nicht eine chemische, sondern eine mechanische (capillare und endosmotische) Durchdringung der Fasern, dagegen beruht die Vereinigung der Farbstoffe mit den Beizen auf wirklich chemischen Processen. Die Zahl der substantiven Farbstoffe ist nur eine geringe; man kann zu ihnen hauptsächlich Indigo, Orseille, Safflor, und unter den anorganischen Farbstoffen Eisenoxydhydrat rechnen; die bei weitem grössere Anzahl bedarf eines Befestigungsmittels. Alle in der Färberei oder dem Zeugdruck anzuwendenden Farbstoffe oder Beizen müssen der Faser im Zustande vollständigster Auflösung dargeboten werden, weil nur auf diese Weise ein Eindringen in die Zellwände möglich ist. Die erste Aufgabe besteht daher in der Herstellung einer Auflösung des Farbstoffs (Bad, Flotte). Das gewöhnlichste Auflösungsmittel für die meisten Farbstoffe ist Wasser; man stellt die Bäder zum Färben am häufigsten durch Kochen des Farbematerials mit Wasser dar. Unauflöseliche Farbstoffe löst man in Weingeist (Alkanna) oder kohlen-saurem Natron (Safflor, Orlean), oder in Salzsäure (Cochenille-Lack, Lac-dye), oder einer andern Säure (Eisenoxyd in Essigsäure) auf, und bewirkt die Verbindung mit der Faser, wenn sie nicht schon von selbst erfolgt, durch ein zugefügtes Zersetzungsmittel im Augenblicke des Freiwerdens (Safflorlösung durch Citronensaft). Bei Indigo wendet man die Auflösungen des Indigweiss-Alkalis (kalte und warme Küpe) an und lässt sich das Indigblau aus dem von der Faser aufgenommenen Indigweiss durch Luftberührung oder Oxydationsmittel (zweifach-chromsaures Kali, mit Kali versetztes Kaliumeisencyanid) wieder erzeugen. Als gewöhnlichste Beizen kommen Thonerde-, Zinn- und Eisensalze zur Anwendung, die sich entweder bei schwächern Säuren auf der Faser von selbst zersetzen, oder durch zugefügte Zersetzungsmittel die Hydrate oder basische Salze der Thonerde, Zinnsäure und des Eisenoxyds auf der Faser hinterlassen und ihr dadurch die Eigenschaft, sich mit den adjectiven Farbstoffen zu verbinden, ertheilen.

In ähnlicher Weise verfährt man mit der Befestigung unauflöselicher anorganischer Farbstoffe. Durch die Beize bringt man den einen Bestandtheil in die Faser (z. B. Eisenoxydhydrat), durch die Flotte den andern (z. B. mit Salzsäure versetztes Kaliumeisencyanid = saures Eisencyantr), und lässt auf diese Weise den Farbekörper (Eisencyanürcyanid) in der Faser erst entstehen. Nicht immer jedoch wird zuerst die Beize applicirt und dann in einem Farbenbade ausgefärbt; oft sind, wie dies namentlich beim Druck häufig geschieht, Beize und Farbe in derselben Masse, die Wirkung beider auf einander und die gleichzeitige Befestigung auf die Faser erfolgt aber erst durch Mithilfe heissen Wasserdampfs (Dampffarben).

Zur Fabrikation von Druckartikeln bedient man sich entweder der hölzernen oder metallenen Druckformen (Model), die mit der Hand, oder der Maschinen, durch welche plattenförmige (Perrotinen), oder walzenförmige Model (Walzendruckmaschinen) auf das Zeug abgedruckt werden. Entweder werden nun mit schleimigen Substanzen (Gummi, Dextrin, Stärke) verdickte Beizen zuerst aufgedruckt und dann das Muster in Farbebädern ausgefärbt, oder es wird Beize und Farbe zugleich aufgedruckt und nachher gedämpft, oder es wird bei substantiven Farben ein die Farbe zerstörendes oder veränderndes Mittel (Reservage, Lapis) zuerst aufgedruckt und dann im Bade ausgefärbt, oder das Färben des Zeugs erfolgt zuerst und durch den später vorzunehmenden Druck (Weiss-, Buntbeizen) wird die Farbe zerstört oder verändert, oder endlich das gebeizte Zeug wird mit einer Weiss- oder Buntbeize bedruckt und dann ausgefärbt.

### IX. Die organischen Säuren.

Die organischen Säuren sind durch dieselben Eigenschaften charakterisirt, durch welche die anorganischen Säuren sich von andern Verbindungen unterscheiden. Sie röthen in ihren Auflösungen das Lackmuspapier, schmecken, wenn sie in Wasser auflöslich sind, grösstentheils sauer, und verbinden sich mit Basen, indem sie dieselben neutralisiren, zu Salzen, die gewöhnlich krystallisirt werden können. Sie enthalten immer 1, 2 oder 3 Mischungsgewichte Hydratwasser, nehmen alsdann auch bei der Neutralisation 1, 2 oder 3 Mischungsgewichte Basis auf, und heissen hiernach ein-, zwei- oder dreibasische Säuren. Die meisten organischen Säuren sind einbasisch, es giebt aber auch viele zweibasische, doch nur wenige dreibasische. Durch Erhitzung oder Behandlung mit Phosphorsuperchlorid (wobei sich Salzsäure und Chlorphosphorsäure, s. S. 129 bilden), oder auf andere Weise kann man aus manchen organischen Säuren die wasserfreie Säure oder das sogenannte Anhydrid darstellen; diese Körper zeigen nicht mehr den Charakter von Säuren, sondern sind ganz indifferent; durch länger dauernde Berührung mit Wasser nehmen sie dasselbe aber wieder auf, womit denn zugleich die frühern Eigenschaften wiederkehren. Ein Theil der organischen Säuren ist ohne Zersetzung flüchtig, destillir- oder sublimirbar, ein anderer wird aber durch Erhitzung zerstört, aber auch die flüchtigen Säuren lassen sich durch Verbindung mit starken anorganischen Basen fixiren und erleiden dann erst in höherer Temperatur eine Zersetzung. Von den in der Natur vorkommenden organischen Säuren gehören die meisten dem Pflanzenkörper an, und diese sind alle stickstofffrei; einige wenige, dem Thierkörper eigenthümliche zeichnen zum Theil sich durch Stickstoff, sogar Schwefelgehalt aus. Ausserdem existirt eine nicht geringe Anzahl künstlicher organischer Säuren, die theils stickstofffrei, theils stickstoffhaltig sind. — Die wichtigsten organischen Säuren sind in Folgendem in eine Anzahl Familien geordnet, die sich auf ihr Vorkommen, Aehnlichkeit in der Mischung, gemeinsame Entstehungsweise und dergl. gründen.

#### 1. Organische Säuren des Pflanzenkörpers.

Pektinsäure,  $\text{H}^2 \text{C}^8 \text{H}^{10} \text{O}^7$ , ist der Repräsentant einer Reihe von polymerischen, noch wenig bekannten amorphen Körpern, die sich in vielen Pflanzentheilen, besonders in dem Fleische der Früchte und Wurzeln vorfinden,

und bald in Wasser gelöst, bald von gallertartiger Consistenz, bald von einer dichtern Beschaffenheit sind, wechselnde Mengen anorganischer Salze, zumal Kalksalze, enthalten und dadurch dies verschiedenartige Aeussere zeigen. Die im Wasser auflöselichen Pektinkörper werden aus den Pflanzensäften durch Alkohol, Säuren oder Salze, oder Zucker verdrängt, wesshalb auch süsse Fruchtsäfte bis zu einem gewissen Concentrationsgrade eingedampft, oder in Gährung versetzt, gallertartig erstarren. Das dichtere Pflanzengewebe giebt seinen Gehalt an Pektinkörpern gewöhnlich nicht an Wasser ab, man kann sie dann durch Erhitzen mit schwachen alkalischen Lösungen entziehen, und aus diesen durch Neutralisation mit Salzsäure als Gallerte fällen, oder man muss zuerst mit Salzsäure Kalksalze ausziehen, dann mit Alkali behandeln und aus der Lösung mit Salzsäure fällen. Die durchsichtige farblose Gallerte wird beim Auspressen des Wassers eine undurchsichtige, gelbliche, faserige Masse. Durch langes Kochen der Pektinsäure mit verdünnten Säuren oder Alkalien lässt sie sich zuletzt nicht mehr gallertartig abscheiden und ist dann eine sauerschmeckende, leicht auflöseliche, amorphe Säure geworden. Die Pektinkörper scheinen Uebergangsformen zu sein, die vielleicht mit der Bildung der organischen Säuren in den Pflanzen, wie die Mischung darauf hindeutet, in Verbindung stehen.

Aepfelsäure,  $\text{H}^2 \text{C}^8 \text{H}^8 \text{O}^8$ , findet sich als neutrales Salz oder frei in neutralen und sauren Pflanzensäften und ist von der allgemeinsten Verbreitung. Ausserdem entsteht sie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Asparagin. Sie krystallisirt in undeutlichen kleinen farblosen Krystallen, die stark sauer schmecken an der Luft leicht zerfliessen, in Wasser und Alkohol sich leicht lösen, unverändert bei  $+ 83^\circ \text{C}$ . schmelzen, bei  $+ 150^\circ \text{C}$ . aber unter Wasserverlust Fumarsäure werden. Die wässrige Auflösung der Aepfelsäure wird weder durch Kalkwasser, noch durch Chlorcalcium und Ammoniak gefällt. Unter den Salzen derselben zeichnet sich das Ammoniaksalz ( $\text{H}$ ,  $\text{NH}^4$ )  $\text{C}^8 \text{H}^8 \text{O}^8$ , durch seine grossen luftbeständigen Krystalle aus;  $\text{Ca}^2 \text{C}^8 \text{H}^8 \text{O}^8 + 2\text{H}$  ist ein weisses, krystallinisches, schwerlösliches Pulver, das sich aus dem Saft unreifer Vogelbeeren abscheidet, wenn man denselben bis zur schwach sauren Reaction mit Kalkmilch versetzt und dann aufkocht. Durch Auflösen dieses Salzes in heisser, sehr stark verdünnter Salpetersäure erhält man ( $\text{H}$ ,  $\text{Ca}$ )  $\text{C}^8 \text{H}^8 \text{O}^8 + 4\text{H}$  in durchsichtigen, in heissem Wasser leicht auflöselichen Krystallen. Mit Bleizucker gefällt entsteht daraus  $\text{Pb}^2 \text{C}^8 \text{H}^8 \text{O}^8 + 6\text{H}$  als amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit in der Flüssigkeit ein Haufwerk von Krystallnadeln bildet, und unter siedendem Wasser theilweise sich auflöst und theilweise schmilzt. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff liefert es die freie Aepfelsäure. — Aepfelsäure Kalkerde mit Wasser angerührt und mit etwas faulem Käse einer Temperatur von  $+ 40^\circ \text{C}$ . ausgesetzt giebt unter Kohlensäureentwicklung ein Gemenge von essigsaurer, buttersaurer und bernsteinsaurer Kalkerde.

Fumarsäure,  $\text{H}^2 \text{C}^8 \text{H}^4 \text{O}^6$ , kommt in *Fumaria officinalis*, im isländischen Moose und mehreren andern Pflanzen vor, und entsteht in höherer Temperatur aus Aepfelsäure. Sie krystallisirt in feinen sauerschmeckenden Schuppen, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leichter und noch leichter in Alkohol und Aether löslich. Aus selbst sehr stark verdünntem sal-



petersaurem Silberoxyd fällt sie weisses, pulverförmiges Silbersalz. Bei  $+ 200^{\circ}\text{C}$ . destillirt sie als isomere Maleinsäure über, die in stark sauren, farblosen, leicht löslichen Krystallen anschiesst, bei  $+ 160^{\circ}\text{C}$ . unter Wasserverlust schmilzt, dann überdestillirt und krystallinisch erstarrt; längere Zeit auf  $+ 130^{\circ}\text{C}$ . erhalten wandelt sich das Maleinsäurehydrat wieder in Fumarsäurehydrat um.

Weinsäure,  $\text{H}^2\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^{10}$ , ist ebenfalls ein sehr häufig vorkommender Bestandtheil saurer Pflanzen-, namentlich Fruchtsäfte, in denen sie theils frei, theils in neutralen, theils in sauren Salzen, wie im Saft der Weintrauben vorhanden ist. Sie bildet grosse, farblose, zwei- und eingliedrige Krystalle, schiefe rhombische Säulen mit Abstumpfungsfächen der rechts oder links liegenden scharfen und stumpfen Randkanten, je nachdem sie in wässriger Auflösung rechts (gewöhnliche Weinsäure) oder links (Antiweinsäure) circularpolarisierend wirkt. Gleiche Gewichtsmengen rechts und links polarisirender Weinsäure in Wasser gelöst und krystallisirt geben eingliedrige Krystalle von Traubensäure, die nicht mehr circularpolarisierend wirkt.

Die Weinsäure schmeckt stark sauer, ist in kaltem ( $\frac{1}{2}$  Theil) und leichter noch in heissem Wasser, weniger in Alkohol auflöslich, und giebt mit einer gesättigten Salpeterlösung einen krystallinisch-körnigen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali. Bei  $+ 170^{\circ}\text{C}$ . schmilzt sie ohne Aenderung ihrer Mischung, wird beim schnellen Abkühlen amorph (Metaweinsäure) und giebt dann leichter lösliche und anders krystallisirende Salze; längere Zeit auf  $+ 180^{\circ}\text{C}$ . erhalten verliert sie  $2\text{H}$  und wird zuerst krystallisirbare Tartralsäure,  $\text{H}^2\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^9$ , und dann ohne weitem Wasserverlust Weinsäureanhydrid,  $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^{10}$ , das ein weisser, unlöslicher und indifferenter Körper ist, der aber ebenso, wie die frühern Umwandlungsproducte in Berührung mit Wasser wie der allmählig Weinsäure wird. In noch höherer Temperatur zersetzt sich die Weinsäure in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Essigsäure und Pyrotraubensäure,  $\text{H}^2\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^5$ , und durch weitere Zersetzung letzterer auch in Lipinsäure (Pyroweinsäure),  $\text{H}^2\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^6$ .

Unter den Salzen der Weinsäure ist das häufigste das im Traubensaft vorkommende saure weinsaure Kali oder der Weinstein,  $(\text{H}, \text{K})\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^{10}$ , der sich aus dem Wein bei der langsamen Nachgährung in krystallinischen Krusten absetzt und durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt wird. Er bildet weisse, zweigliedrige Krystalle von säuerlichem Geschmacke und ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem ziemlich leicht löslich. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali gewinnt man daraus neutrales weinsaures Kali,  $\text{K}^2\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^{10} + \text{H}$ , und mit kohlensaurem Natron sogenanntes Seignettesalz  $(\text{Na}, \text{K})\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^{10} + 8\text{H}$ , welche beide in sehr grossen, farblosen, luftbeständigen und sehr leicht löslichen Krystallen anschiessen. Weinsaure Kalkerde,  $\text{Ca}^2\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^{10} + 4\text{H}$ , kommt in vielen Pflanzen und auch im Traubensaft vor, und ist weiss, pulverig, krystallinisch und sehr schwer löslich. Entsteht beim Neutralisiren einer siedenden Weinsteinlösung mit Kreide, wobei neutrales weinsaures Kali aufgelöst bleibt, das mit Chlorcalcium versetzt ebenfalls weinsaure Kalkerde giebt. Mit verdünnter Schwefelsäure digerirt zersetzt sich letztere in Gyps und freie Weinsäure (Darstellung derselben). Die weinsaure Kalkerde löst sich in Salzsäure und Kalilösung leicht auf, und wird aus

ersterer Auflösung durch Ammoniak nicht, aus letzterer aber durch Kochen als gallertartige Masse gefällt. Weinsäure Kali-antimonige-Säure (Brechweinstein), ( $\bar{K}$ ,  $\bar{Sb}$ )  $C^8 N^8 O^{10} + \bar{H}$ , krystallisirt in glänzenden, zweigliedrigen Krystallen, die in 14 Theilen kalten und 2 kochenden Wassers sich lösen, brecheunerregend wirken, durch Säuren gefällt werden (unlösliche Verbindungen der antimonigen Säure mit den Säuren), bei  $+ 100^\circ C.$   $\bar{H}$  verlieren, gegen  $+ 200^\circ C.$  noch  $2\bar{H}$  aus den Elementen der Weinsäure, die aber durch längere Berührung mit Wasser unter Wiederherstellung der Weinsäure wieder aufgenommen werden, unter Luftabschluss geglüht ein Gemenge von Antimonkalium mit Kohle geben, das sich an der Luft entzündet (Pyrophor). Weinsaures Kupferoxyd,  $Cu^2 C^8 H^8 O^{10} + 6\bar{H}$ , durch Fällen von salpetersaurem Kupferoxyd mit neutralem weinsaurem Kali erzeugt, ist ein hellgrünes, in Wasser sehr schwer lösliches, in Kalilösung mit blauer Farbe lösliches Pulver, das zur Zuckerprobe gebraucht wird. — Die gewöhnliche Weinsäure (rechts drehende) ist von der Antiweinsäure (links drehender) weder im freien, noch im chemisch gebundenen, chemisch, sondern nur optisch und krystallographisch verschieden; dieselbe krystallographische Differenz zwischen rechts und links liegenden Flächen findet sich auch bei den Salzen der beiden Säuren, wodurch sie, ebenso wie die beiden freien Säuren selbst, nur unterschieden werden können. Die Entstehung der Antiweinsäure wird aber bei der Traubensäure angegeben werden.

Traubensäure,  $\bar{H}^2 C^8 H^8 O^{10} + 2\bar{H}$ , findet sich ebenfalls im Traubensaft und hauptsächlich im rohen Weinstein, bei dessen Raffinirung sie in der Mutterlauge bleibt. Ausserdem entsteht sie beim Erhitzen des weinsauren Cinchonins, das zuerst in weinsaures Cinchonicin, und nach längerem Erhitzen auf  $+ 170^\circ C.$  in traubensaures Chinoidin übergeht, aus dem durch Chlorcalcium traubensaures Kali gefällt und aus diesem durch Schwefelsäure die Traubensäure abgeschieden wird. Sie bildet farblose eingliedrige Krystalle, die stark sauer schmecken, in 6 Theilen kalten Wassers sich lösen, nicht circularpolarisirend wirken, bei  $+ 100^\circ C.$  ohne zu schmelzen  $2\bar{H}$  verlieren, durch weiteres Erhitzen eine ähnliche Veränderung wie die Weinsäure erleiden, zuletzt auch flüssige Pyrotraubensäure,  $\bar{H} C^6 H^6 O^5$ , und Lipinsäure,  $\bar{H}^2 C^{10} H^{12} O^6$ , geben. Die Lösung der traubensauren Kalkerde in Salzsäure wird durch Ammoniak gefällt, Traubensäure giebt deshalb mit Kalkwasser einen Niederschlag, der sich durch Salmiak nicht löst, wie der in der Weinsäure hervorgebrachte. — Traubensaures Natron-Ammoniak liefert beim Krystallisiren zweierlei Arten von Krystallen mit rechts und links liegenden untergeordneten Flächen; es ist dadurch in weinsaures und antiweinsaures Natron-Ammoniak gespalten worden. Traubensaures Chinicin trennt sich beim Krystallisiren in anschliessendes weinsaures Chinicin und aufgelöst bleibendes antiweinsaures; traubensaures Cinchonicin dagegen liefert beim Krystallisiren Krystalle von antiweinsaurem Cinchonicin, während weinsaures in der Mutterlauge bleibt.

Citronensäure,  $\bar{H}^3 C^{12} H^{10} O^{11}$ , kommt im freien Zustande in vielen sauren Früchten, wie in den Citronen und zusammen mit Aepfelsäure in den Johannis- und Stachelbeeren und andern vor. Sie bildet mit  $2\bar{H}$  grosse farblose, zweigliedrige Krystalle, die in warmer Luft unter Verlust des Krystallwassers verwittern, stark sauer schmecken, sich in Wasser und Alkohol sehr

leicht lösen, in Aether unlöslich sind, durch Kalkwasser nicht gefällt werden, aber mit Chlorcalcium und Ammoniak einen Niederschlag geben, der von Salmiak aufgelöst wird. Eine bei  $+100^{\circ}\text{C}$ . gesättigte Auflösung giebt Krystalle mit  $\text{H}$ , welche etwas über  $+100^{\circ}\text{C}$ . ohne Wasserverlust schmelzen, auch an der Luft nicht verwittern. Einer langsam steigenden Hitze ausgesetzt zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aceton und zurückbleibende Aconitsäure,  $\text{H}^2\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^{10}$ , die sich dann weiter zerlegt. — Citronsaure Kalkerde,  $\text{Ca}^3\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{11} + 4\text{H}$ , ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser leichter als in kochendem löslich ist, und durch Sättigen von heissem Citronensaft mit Kreidepulver sich niederschlägt. Durch Schwefelsäure zersetzt liefert es freie Citronsaure (Darstellung der Citronsaure). Erhitzt verliert es zuerst das Krystallwasser, alsdann wandelt es sich unter weiterem Wasserlust in ein Gemenge von citron- und aconitsaurer Kalkerde um, welches in Berührung mit Wasser wieder zu citronsaurer Kalkerde wird, ein Verhalten, das auch andere citronsaure Salze starker Basen zeigen.

Aconitsäure,  $\text{H}^2\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^{10}$ , ist als Kalksalz in Aconitum Napellus und Equisetum fluviatile vorhanden und entsteht durch Erhitzung der Citronsaure. Sie bildet eine krystallinisch-körnige, sauer schmeckende Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht auflöslich ist. Mit Alkali neutralisirt und Chlorcalcium versetzt giebt sie beim Concentriren kleine farblose Krystalle von schwer löslicher aconitsaurer Kalkerde. Sie schmilzt bei  $+140^{\circ}\text{C}$ . und zerfällt in höherer Temperatur in Kohlensäure und ein ölarzig überdestillirendes Gemenge von Itakonsäure,  $\text{H}^2\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^6$ , und der damit isomerischen Citrakonsäure, welche beide krystallinisch erstarren. Erstere ist in Wasser weit schwerer löslich als letztere, auch ist jene in Aether unlöslich, während diese darin löslich ist. Jene schmilzt bei  $+160^{\circ}\text{C}$ ., diese bei  $+80^{\circ}\text{C}$ .; längere Zeit auf  $+100^{\circ}\text{C}$ . erhalten, wandelt sich diese in jene um. In Berührung mit verdünnter Salpetersäure geht die Citrakonsäure in die ebenfalls damit isomerische Mesaconsäure über, welche in kleinen sehr schwer löslichen Krystallen anschießt, bei  $+208^{\circ}\text{C}$ . schmilzt und in höherer Temperatur sich sublimiren läßt.

Chinasaure,  $\text{H}^2\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^{10}$ , ist als chinasaure Kalkerde ein Bestandtheil der Chinarinden, aus denen man sie durch Ausziehen mit Wasser, Fällen der Chinabasen durch Kalkmilch, Abdampfen der abfiltrirten Lösung von chinasaurer Kalkerde, Umkrystallisiren und Zersetzen mit Schwefelsäure darstellen kann. Sie bildet farblose zwei- und eingliedrige Krystalle, die stark sauer schmecken, in Wasser und Alkohol leicht auflöslich sind, und mit den Basen leicht auflöslche, krystallisirbare Salze liefern. Mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt giebt sie Kohlensäure, Ameisensäure und Chinon,  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^4$ , einen in gelben Nadeln sublimirenden, sehr flüchtigen, die Augen zu Thränen reizenden Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Mit einem Wasserstoff entwickelnden Körper, wie Jodwasserstoff oder schweflige Säure, zusammengebracht, geht letzteres in farbloses Hydrochinon,  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^4$ , über, das farblose Krystalle bildet, geruchlos und leicht löslich in Wasser und Alkohol ist und sich sublimiren läßt; durch zweifach-chromsaurer Kali, Salpetersäure, Chlor oder Eisenchlorid aber in grünes Hydrochinon,  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4$ , das in metallisch-grünen Krystallen anschießt, verwandelt wird. —

Chinasäure giebt bei der trockenen Destillation ausser Benzoëssäure, spiriger Säure und Phänylsäure, auch farbloses Hydrochinon; das grüne Hydrochinon zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chinon und farbloses Hydrochinon; das Chinon liefert durch Chlor als letztes Substitutionsproduct Chloranil,  $C^{12}Cl^8O^4$ , einen in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leichtlöslich ist, und auch durch Einwirkung von Chlor auf Indigblau und andere Stoffe (s. S. 412) entsteht.

Mekonsäure,  $H^3C^{14}H^2O^{11}$ , im Opium enthalten, aus dem sie mit Wasser ausgezogen und nach dem Neutralisiren mit Kreide durch Chlorcalcium ausgefällt wird; durch Zersetzen der mekonsauren Kalkerde mit Salzsäure erhält man die Säure. Sie krystallisirt mit  $6\bar{H}$  in farblosen, schwach säuerlichen Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht auflöslich sind und lösliche Eisenoxydsalze blutroth färben. Trocken erhitzt oder mit verdünnter Salzsäure gekocht zersetzt sie sich in Kohlensäure und Komeensäure,  $H^2C^{12}H^4O^8$ , die sehr harte und schwer lösliche, Eisenoxydsalze blutroth färbende Krystallkörner bildet und bei weiterer Erhitzung Pyrokomeensäure,  $H^1C^{10}H^6O^5$ , in langen farblosen, schmelz- und sublimirbaren, leicht löslichen Nadeln liefert.

## 2. Organische Säuren des Thierkörpers.

Milchsäure,  $H^2C^{12}H^{20}O^{10}$ , ist ein allgemein verbreiteter Bestandtheil der thierischen Flüssigkeiten, entsteht bei der Fäulniss namentlich aus Zuckerarten und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alanin (Basis). Sie bildet einen farblosen Syrup von stark saurem Geschmacke und 1,22 specifischem Gewichte, ist mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether und zersetzt sich bei  $+130^{\circ}C$ . in Wasser und zurückbleibendes Milchsäureanhydrid,  $C^{12}H^{20}O^{10}$ , eine weisse, schmelzbare, amorphe Masse von bitterem Geschmacke, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, beim längern Kochen mit Wasser wieder Milchsäurehydrat werdend. In höherer Temperatur zersetzt sich das Milchsäureanhydrid in Wasser und Lactid,  $C^{12}H^{16}O^8$ , eine in weissen Tafeln krystallisirende, schwach sauer schmeckende, schmelz- und sublimirbare Substanz, die in Wasser sehr schwer löslich ist, bei längerer Berührung mit demselben aber allmählig wieder in Milchsäure übergeht. Rasch erhitzt zersetzt sie sich in Kohlenoxyd und Aldehyd,  $C^4H^8O^2$ ; mit Ammoniak vereinigt sie sich zu Lactamid,  $C^{12}H^{28}N^4O^8$ , das mit der Basis Alanin metapolymerisch ist.

Die milchsauren Salze der Alkalien sind zerfliesslich, die der alkalischen Erden und Schwermetalle schwer löslich und undeutlich krystallisirbar. Unter den Salzen der durch Fäulniss entstehenden und der im Fleische vorkommenden Milchsäure zeigt sich eine Differenz im Wassergehalte und der Löslichkeit. Milchsaurer Kalk,  $Ca^2C^{12}H^{20}O^{10} + 10\bar{H}$ , ist schwer löslich, aber leichter doch als fleischmilchsaurer mit  $8\bar{H}$ . Milchsäures Zinkoxyd,  $Zn^2C^{12}H^{20}O^{10} + 6\bar{H}$ , krystallisirt in schwer löslichen, in Alkohol unlöslichen Krystallkrusten; fleischmilchsäures mit  $4\bar{H}$  ist in Wasser und Alkohol löslicher als jenes. Mit faulenden Körpern bei  $+30^{\circ}C$ . in Berührung gebracht geben milchsaure Salze, Kohlensäure, Wasserstoffgas und buttersaure Salze. Man erhält milchsäures Zinkoxyd dadurch, dass man saure Molken mit Milchzucker und Zinkfeilspänen bei  $+30^{\circ}C$ . stehen lässt. Milchsäure Kalkerde lässt

sich aus einer mit abgerahmter saurer Milch, etwas altem Käse und Schlammkreide versetzten Zuckerlösung bei  $+ 30^{\circ}\text{C}$ . als krystallinischen Brei erhalten; bei zu lange fortgesetzter Wirkung erzeugt sich buttersaure Kalkerde. Durch Zersetzung von gereinigter milchsaurer Kalkerde mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhält man milchsaures Zinkoxyd, dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt giebt Milchsäure.

Inosinsäure,  $\text{H}^1\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{N}^4\text{O}^{10}$ , ist an Kali gebunden ein Bestandtheil des Muskelfleisches, besonders des Hühnerfleisches; sie bildet einen farblosen, sauer reagirenden und nach Fleischbrühe schmeckenden Syrup, der durch Alkohol, worin sie unlöslich ist, fest wird. Mit Baryterde giebt sie ein in perlmutterglänzenden Krystallblättchen anschliessendes, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, aus dem man durch Schwefelsäure die freie Säure erhält.

Harnsäure,  $\text{H}^2\text{C}^{10}\text{H}^4\text{N}^8\text{O}^4$ , ist im Harn fleischfressender Thiere enthalten und bildet die Masse mancher Blasensteine, ausserdem als saures Natronsalz in den Gichtknoten, und als saures Ammoniaksalz im Kothe der Schlangen und Vögel, und daher auch im Guano. Man stellt sie am besten aus Schlangenkoth dar, den man in verdünnter siedender Kalilösung löst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und dies so lange wiederholt, bis die Harnsäure weiss ist. Sie ist ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver ohne Geruch und Geschmack, das feuchtes Lackmuspapier röthet, in Wasser fast, in Alkohol und Aether ganz unauf löslich ist, sich aber unverändert in concentrirter Schwefelsäure auflöst und durch Wasser wieder daraus gefällt wird. Sie ist auch in phosphorsaurem Natron auflöslich. In der Hitze zersetzt sie sich unter Entweichen von kohlen saurem Ammoniak, Cyanammonium, Cyanwasserstoff und andern Producten, giebt ein Sublimat von Harnstoff und Cyanursäure und hinterlässt stickstoffhaltige Kohle. Die Harnsäure giebt mit den Alkalien auflösliche neutrale Salze, welche aber schon durch Kohlensäure in schwer lösliche saure Salze zersetzt werden.

Die Harnsäure veranlasst bei der Behandlung mit verschiedenen Reagenzien die Entstehung sehr vieler und mannigfaltiger Zersetzungsproducte. Durch Chlor wird sie in Gegenwart von Wasser in Salmiak, Salzsäure, Kohlensäure und Oxalsäure zerlegt. Letztere (an Ammoniak gebunden) erzeugt sich schon durch Einwirkung von Luft und directem Sonnenlicht aus harnsaurem Ammoniak (Vögelkoth, Guano). Mit Kalihydrat geschmolzen entweicht Ammoniak und Wasserstoff mit Hinterlassung von oxalsaurem Kali. Wird Harnsäure mit Kalilösung lange gekocht, so verwandelt sie sich in Uroxansäure,  $\text{H}^1\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{N}^8\text{O}^{10}$ , die durch Salzsäure abgeschieden krystallinisch niederfällt, in Ammoniak leicht, in Wasser schwer löslich ist und beim Kochen zersetzt wird. Mit Wasser und Bleisuperoxyd erhitzt zersetzt sich die Harnsäure in Kohlensäure und Oxalsäure, Harnstoff und Allantoïn,  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{N}^8\text{O}^5 + \text{H}$ , das farblose Krystalle bildet, in kaltem Wasser schwer löslich ist, durch Erhitzen mit Alkalien in Oxalsäure und Ammoniak zerfällt und im Harn der Kälber vorkommt. In kalte starke Salpetersäure eingetragen scheidet sich unter Zersetzung der Harnsäure Allozan,  $\text{C}^8\text{H}^8\text{N}^4\text{O}^{10}$ , als krystallinisches Pulver ab, das aus siedenden Auflösungen in kleinen, farblosen zwei- und eingliedrigen wasserfreien, an der Luft verdunstet in grossen, farblosen, zweigliedrigen,  $6\text{H}$  enthaltenden Krystallen anschiesst, unangenehm säuerlich-salzig schmeckt,

Lackmuspapier röthet, sich in Wasser leicht auflöst und in dieser Auflösung die Haut purpurroth färbt. Durch Bleisuperoxyd verwandelt es sich in Kohlensäure und Harnstoff; die concentrirte wässrige Auflösung zersetzt sich von selbst in Parabansäure und Oxalursäure. In Berührung mit Barytwasser wird es in Alloxansäure,  $\text{H}^2\text{C}^8\text{H}^4\text{N}^4\text{O}^8$ , übergeführt, die, aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschieden, in weissen Nadeln krystallisirt, sehr sauer schmeckt und beim Kochen sich zersetzt. Die Auflösung der alloxansäuren Baryterde zerlegt sich beim Kochen in Harnstoff und unlösliche mesoxalsäure Baryterde, aus der Schwefelsäure die Mesoxalsäure,  $\text{H}^2\text{C}^6\text{O}^8$ , als sehr saure, leicht lösliche und krystallisirbare Masse abscheidet. Durch Auflösen von Alloxan in Ammoniak, Erhitzen bis zum Sieden und Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entsteht ein gelber, gallertartiger Niederschlag von Mykomelinsäure,  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{N}^8\text{O}^6$ , die getrocknet eine gelbe, amorphe Masse ist. Harnsäure und Alloxan verwandeln sich durch Auflösen in mässig starker Salpetersäure und Abdampfen in Parabansäure,  $\text{H}^2\text{C}^6\text{N}^4\text{O}^4$ , die in farblosen, sehr sauren und leicht auflöselichen Krystallen anschiesst, durch starke Basen und Ammoniak aber in Oxalursäure,  $\text{H}^2\text{C}^6\text{H}^6\text{N}^4\text{O}^7$ , umgeändert wird, ein schwerlösliches, krystallinisches, weisses Pulver, das sauer schmeckt und durch längeres Erhitzen mit Wasser in Oxalsäure und oxalursäuren Harnstoff zerfällt. Durch Behandlung einer Alloxanlösung mit Schwefelwasserstoff erhält man neben Schwefel Alloxantin,  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{N}^4\text{O}^{10}$ , das aus kochendem Wasser in kleinen, farblosen Krystallen krystallisirt, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, in ammoniakhaltiger Luft sich röthet, mit Barytwasser einen violetten, beim Erhitzen weiss werdenden Niederschlag giebt, durch verdünnte Salpetersäure wieder in Alloxan, und in Ammoniak gelöst und der Luft ausgesetzt in oxalursäures Ammoniak verwandelt wird. Eine mit schwefeliger Säure gesättigte Alloxanlösung giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak und Erhitzen bis zum Sieden perlmutterglänzende weisse Schuppen von thionursäurem Ammoniak, die, mit Bleizucker zersetzt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, weisse, krystallinische, leicht lösliche und sehr saure Thionursäure,  $\text{H}^2\text{C}^8\text{H}^6\text{N}^6\text{O}^6\text{S}^2$ , liefern. Die wässrige Auflösung der letztern zersetzt sich beim Kochen in Schwefelsäure und Uramil,  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{N}^6\text{O}^6$ , einen weissen, aus sehr feinen, seidenglänzenden Blättchen bestehenden Körper, der in kaltem Wasser unlöslich, in Schwefelsäure und Alkalien löslich ist, aus jener durch Wasser, aus diesen durch Säuren unverändert fällbar. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Uramil in Alloxan und salpetersäures Ammoniak, Erhitzen mit Wasser und Quecksilberoxyd in eine dunkel purpurrothe Auflösung von Murexid, aus der dieses krystallisirt. Das Murexid,  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{N}^{10}\text{O}^8$ , das auch aus Harnsäure durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure, Concentriren bis zum Rothwerden, Sättigen mit Ammoniak und Verdünnen mit Wasser (Reaction auf Harnsäure) entsteht, krystallisirt in metallglänzenden, grünen, mit rother Farbe durchscheinenden, ein rothes Pulver und eine tiefpurpurrothe Auflösung gebenden, schwer löslichen Krystallen. Eine siedend heiss gesättigte Murexidlösung giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von Muroxan,  $\text{C}^6\text{H}^8\text{N}^4\text{O}^5$ , während Salmiak, Alloxan, Alloxantin und Harnstoff aufgelöst bleiben. Aus einer heiss gesättigten Alloxantinlösung kann man daher durch Zusatz von Ammoniak und Alloxan Murexid bilden; ebenso geben Muroxan, das überhaupt dem Uramil sehr ähnlich ist, oder Uramil in

Ammoniak aufgelöst und der Luft ausgesetzt wieder Murexid. Ueberschüssiges Ammoniak aber entfärbt die Murexidlösung bei Luftberührung und verwandelt sie in oxalursaures Ammoniak.

### 3. Benzoëssäure und ihre Homologen.

Benzoëssäure,  $\text{H C}^{14} \text{H}^{10} \text{O}^3$ , ist ein Bestandtheil mehrerer Harze, zumal der Benzoë (S. 395) und entsteht durch Oxydation von Bittermandelöl (S. 387), Zimntöl und Zimmtsäure (S. 388), Destillation von Protein- und Leimsstoffen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (S. 358), durch Kochen des Populins mit starken Basen (S. 401) und der Hippursäure mit verdünnten Säuren. Sie bildet weisse, glänzende, sehr dünne und biegsame Nadeln von schwachem, erwärmendem Geschmack, schmelzbar bei  $+ 120^\circ \text{C}$ . und bei  $+ 239^\circ \text{C}$ . siedend, in einem Luftstrom schon unter dem Schmelzpunkte sublimirbar, in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in kochendem, am leichtesten in Alkohol und Aether löslich. Man stellt sie durch Sublimation aus Benzoëharz dar, oder besser durch Auskochen des Harzes mit Kalkhydrat und Wasser, Abfiltriren der Lösung von benzoësaurem Kalk, Fällen der Benzoëssäure durch Salzsäure und Umsublimiren. Die benzoësauren Salze sind grösstentheils in Wasser löslich, am leichtesten die alkalischen Salze. Durch Einwirkung von 1 Mischungsgewicht Chlorphosphorsäure (S. 129) auf 6 Mischungsgewichte wasserfreies benzoësaures Natron erhält man zuerst phosphorsaures Natron und Chlorbenzoyl (S. 387), indem die Hälfte des benzoësauren Natrons unzersetzt bleibt, durch weiter fortschreitende Einwirkung des Chlorbenzoyls auf das benzoësaure Natron entsteht dann Chlornatrium und Benzoësäureanhydrid. Letzteres bildet farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Krystalle, die nicht auf Lackmuspapier reagiren, bei  $+ 42^\circ \text{C}$ . schmelzen und über  $+ 300^\circ \text{C}$ . sich verflüchtigen. Bei längerem Kochen mit Wasser gehen sie wieder in Benzoëssäure über. — Durch Einwirkung des Dampfes von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzoëssäure entsteht Benzoëschwefelsäure,  $\text{H}^2 \text{C}^{14} \text{H}^8 \text{O}^2 \text{S}^2$ , als krystallinische, sehr saure und zerfliessliche Masse, die mit 2 Mischungsgewichten Basis leicht lösliche neutrale, mit 1 Mischungsgewicht schwerer lösliche, aber besser krystallisirbare saure Salze giebt. Durch Kochen mit starker Salpetersäure wird die Benzoëssäure in Nitrobenzoëssäure,  $\text{H C}^{14} \text{H}^8 \text{N}^2 \text{O}^7$ , verwandelt, welche etwas schwerer wie Benzoëssäure schmilzt, auch sublimirbar, aber eine stärkere Säure ist. Eine Auflösung von nitrobenzoësaurem Ammoniak giebt mit Schwefelwasserstoff behandelt Benzaminsäure,  $\text{H C}^{14} \text{H}^{12} \text{N}^2 \text{O}^3$ , die farblose, süßsäuerliche, in heissem Wasser leicht auflösliche Krystalle bildet, mit der Anthranilsäure (S. 412) isomerisch ist, aber durch Behandlung mit salpetriger Säure weder Spirsäure, noch Benzoëssäure liefert. Die Benzoëssäure giebt mit überschüssigem Kalk destillirt Benzol (S. 383).

Die wasserfreie Benzoëssäure ist als die höchste Oxydationsstufe des Radicals Benzoyl,  $\text{C}^{14} \text{H}^{10}$ , also als Benzoylsäure,  $\text{C}^{14} \text{H}^{10} \text{O}^3$ , zu betrachten; die gewöhnliche Benzoëssäure ist dann das Benzoylsäurehydrat,  $\text{H C}^{14} \text{H}^{10} \text{O}^3$ ; Benzoylsuperoxyd,  $\text{C}^{14} \text{H}^{10} \text{O}^2$ , erhält man durch trockene Destillation von benzoësaurem Kupferoxyd, indem zugleich Benzoësäureanhydrid mit übergeht und spirsäures Kupferoxyd zurückbleibt. Es bildet farblose, harte, bei  $+ 70^\circ \text{C}$ . schmelzbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol

und Aether lösliche Krystalle, die beim Schmelzen mit Kalihydrat sich in benzoësaures Kali verwandeln. Ein wasserfreies Benzoyloxyd ist noch unbekannt, das Bittermandelöl (S. 387) aber ist Benzoyloxydhydrat,  $C^{14}H^{10}O\dot{H}$ ; das S. 387 angeführte Chlorbenzoyl Benzoyloxychlorid,  $C^{14}H^{10}O^2Cl^2$ , durch Erhitzen desselben mit Brom- und Jodkalium, Cyan- und Schwefelquecksilber entstehen Benzoyloxybromid,  $C^{14}H^{10}O^2Br^2$ , Benzoyloxyjodid,  $C^{14}H^{10}O^2J^2$ , Benzoyloxycyanid,  $C^{14}H^{10}O^2\wedge N^2C^2$ , und Benzoyloxysulfid,  $C^{14}H^{10}O^2S$ , Ammoniak liefert damit Benzamid oder Benzoyloxyamid,  $N^2H^4\wedge C^{14}H^{10}O^2$ .

Spirige Säure,  $\dot{H}C^{14}H^{10}O^3$ , von deren Vorkommen, Entstehung und Eigenschaften schon S. 389 die Rede war, bildet mit Basen neutrale und saure Salze, giebt in alkoholischer Lösung mit essigsauerm Kupferoxyd gemischt ein neutrales Kupfersalz in grünen Krystallen, und färbt sich durch Eisenchlorid violett; die gelben alkalischen Salze werden durch Luftberührung leicht verändert unter Absatz einer schwarzen Substanz. Durch Chlor wird sie in Salzsäure und krystallisirbare und sublimirbare, in Wasser unlösliche und in Alkohol lösliche chlorspirige Säure,  $\dot{H}C^{14}H^8Cl^2O^3$ , und durch Brom in eine ähnliche bromspirige Säure,  $\dot{H}C^{14}H^8Br^2O^3$ , verwandelt; beide verbinden sich unverändert mit Basen, wodurch die spirige Säure sich ebenfalls von der Benzoësäure unterscheidet. Durch gelindes Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird sie zu nitrospiriger Säure,  $\dot{H}C^{14}H^8N^2O^7$ , die in gelben, sublimirbaren, in Wasser schwer löslichen, in Alkohol leicht löslichen, die Haut gelb färbenden Krystallen anschießt; kochende Salpetersäure verwandelt sie in Trinitrophänylsäure. Mit Kalihydrat erhitzt geht sie unter Wasserstoffentwicklung in spirsäures Kali über.

Spirsäure,  $\dot{H}C^{14}H^{10}O^5$ , kommt mit Methyloxyd verbunden im Wintergrünöl (S. 389) vor und erzeugt sich durch schmelzendes Kalihydrat aus spiriger Säure, Salicin (S. 401) und Camarin (S. 391). Sie krystallisirt in farblosen Säulen von süßlich-kratzendem Geschmacke, die bei  $+150^{\circ}C$ . schmelzen, in höherer Temperatur unverändert sublimiren, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tiefblau. Mit mässig starker Salpetersäure erwärmt verwandelt sie sich in Nitrospirsäure,  $\dot{H}C^{14}H^8N^2O^9$ , die auf gleiche Weise auch aus Indigo und Salicin (S. 411 und 401) entsteht, in bitter und herbe schmeckenden weissen Nadeln krystallisirt, welche in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leicht löslich sind und durch Eisenoxydsalze roth gefärbt werden. Kochende Salpetersäure giebt mit Spirsäure Trinitrophänylsäure, und Erhitzen mit überschüssiger Kalkerde Kohlensäure und Phänylsäure.

In der spirigen und Spirsäure wird das mit dem Benzoyl isomerische Radical Spiroyl,  $C^{14}H^{10}$ , angenommen, wonach die spirige Säure spiroylige Säure, die Spirsäure Spiroylsäure benannt wird.

Toluylsäure,  $\dot{H}C^{16}H^{14}O^3$ , entsteht neben Oxalsäure durch Behandlung des Cymens (S. 383) mit Salpetersäure, krystallirt in weissen Nadeln, ist schmelz- und sublimirbar, in kaltem Wasser wenig löslich, besser in heissem und noch leichter in Alkohol, giebt mit rauchender Salpetersäure Nitrotoluylsäure,  $\dot{H}C^{16}H^{12}N^2O^7$ , in blassgelben, in Wasser wenig, in Alkohol



leicht löslichen Krystallen, und mit überschüssigem Kalk destillirt Toluol (S. 383).

Die der Benzoësäure homologe Toluylsäure enthält das Radical Toluyl,  $C^{16}H^{14}$ .

Anisige Säure,  $\dot{H}C^{16}H^{14}O^3$ , entsteht aus Anisstearopten und Esdragonöl (S. 391) durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, ist eine gelbliche, aromatisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,09, siedet bei  $+ 253^{\circ}C.$ , ist in Wasser und alkalischen Laugen schwer, in Alkohol leicht löslich, und geht durch Luftberührung und leichter noch durch Salpetersäure in Anissäure über.

Anissäure,  $\dot{H}C^{16}H^{14}O^5$  (isomerisch mit der Mandelsäure S. 387), krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei  $+ 175^{\circ}C.$  schmelzen und in höherer Temperatur unverändert sublimiren, ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser, Ammoniak und Alkalien und Alkohol leicht löslich, und giebt mit überschüssigem Kalk destillirt das flüssige, in Wasser fast unlösliche Anisol,  $C^{14}H^{16}O^2$ .

In der anisigen und Anissäure ist ein mit dem Toluyl isomerisches Radical Anisyl,  $C^{16}H^{14}$ , anzunehmen, dessen Oxyde jene beiden Säuren, die anisylige Säure und die Anisylsäure sind.

Zimmtsäure,  $\dot{H}C^{18}H^{14}O^3$ , ist ein Bestandtheil des Storaxes, des Peru- und des Tolubalsams (S. 394) und bildet sich aus Zimmtöl durch Luftberührung oder Salpetersäure (S. 388). Dargestellt wird sie aus Storax durch Auskochen mit kohlenurem Natron, Fälln mit Salzsäure und Sublimiren. Sie krystallisirt in farblosen, zwei- und eingliedrigen Krystallen, die bei  $+ 137^{\circ}C.$  schmelzen und bei  $+ 290^{\circ}C.$  unter theilweiser Zersetzung sieden, in einem Luftstrome aber schon bei niedrigerer Temperatur unverändert sublimiren. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem, am leichtesten in Alkohol. Mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erwärmt giebt sie Bittermandelöl. Mit wasserfreier Schwefelsäure und mit Salpetersäure erzeugen sich Zimmtsäure und Nitrozimmtsäure, welche letztere bei längerer Behandlung mit Salpetersäure endlich in Nitrobenzoësäure übergeht. Durch Destillation mit überschüssigem Kalk liefert die Zimmtsäure Styrol (S. 384).

Das in der Zimmtsäure enthaltene Radical Cinnamyl,  $C^{18}H^{14}$ , ist dem Benzoyl homolog, giebt mit Sauerstoff die Cinnamylsäure und mit Sauerstoff und Wasser das S. 388 erwähnte Cinnamyloxydhydrat,  $C^{18}H^{14}O\dot{H}$ , das sich wiederum dem Bittermandelöl homolog verhält.

Cumarsäure,  $\dot{H}C^{18}H^{14}O^5$ , entsteht aus Cumarin (S. 391) durch Kochen mit concentrirter Kalilauge und wird aus der Lösung durch Salzsäure gefällt. Sie bildet farblose, stark glänzende, bitter schmeckende Nadeln, die bei  $+ 190^{\circ}C.$  schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich sind, und beim Schmelzen mit Kalihydrat zuerst in Wasserstoffgas, Essigsäure und Spirsäure, dann in Grubengas, Kohlensäure und Phänylsäure zerfallen.

Die Cumarsäure enthält das mit dem Cinnamyl isomerische Radical Cumaryl,  $C^{18}H^{14}$ , ist also Cumarylensäure.

Cuminsäure,  $\text{H C}^{20} \text{H}^{22} \text{O}^3$ , entsteht aus dem Cuminol (S. 388) durch Luftberührung, Destillation mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, oder Schmelzen mit Kalihydrat, Auflösen in Wasser und Fällen durch Salzsäure. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, die über  $+ 100^\circ \text{C}$ . schmelzen und bei  $+ 260^\circ \text{C}$ . sublimiren, ist selbst in kochendem Wasser wenig löslich, aber leicht löslich in Alkohol und zerfällt mit überschüssiger Kalkerde destillirt in Kohlensäure und Cumol (S. 388).

Die Cuminsäure enthält das Radical Cumyl,  $\text{C}^{20} \text{H}^{22}$ , ist also Cumylsäure, während das Cuminol Cumyloxydhydrat,  $\text{C}^{20} \text{H}^{22} \text{O H}$ , also dem Bittermandelöl homolog ist.

Phänylsäure (Carbolsäure),  $\text{H C}^{12} \text{H}^{10} \text{O}$ , ist im Bibergeil und Harn mehrerer Thiere enthalten, entsteht durch die trockene Destillation des Holzes und der Steinkohlen, und durch Destillation der spirigen und Spirsäure, des Cumarins, der Cumarinsäure und des Salicins mit Kalk. Sie bildet farblose, lange Nadeln, die castoreumähnlich riechen und brennend schmecken, vom specifischem Gewicht 1,06, schmelzbar bei  $+ 34^\circ \text{C}$ ., bei  $+ 187^\circ \text{C}$ . siedend; an der Luft zerfließt sie durch eine geringe Menge aufgenommenen Wassers öartig, krystallisirt dann auch bei Winterkälte nicht, sondern erst nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, ist aber in Wasser nur sehr wenig auflöslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Sie ist sehr giftig; die wässrige Lösung bringt Albumin zum Gerinnen und fällt Leimlösung, Eisenoxydsalze werden dadurch violett und ein in Salzsäure getauchter Tannenholzspan blau gefärbt. Die Phänylsäure ist eine schwache Säure, verbindet sich aber doch mit Basen zu krystallisirbaren Salzen; mit Schwefelsäure giebt sie eine syrupartige Phänylschwefelsäure,  $\text{H C}^{14} \text{H}^{10} \text{O S}^2$ , und mit Chlor, Brom und Salpetersäure Substitutionsproducte, die sauer und zwar stärker als die Phänylsäure selbst sind. Als letzte Nitroverbindung tritt die Trinitrophänylsäure, als Endproduct der Einwirkung von Salzsäure und chloresurem Kali Chloranil,  $\text{C}^{12} \text{Cl}^3 \text{O}^4$  (S. 419), auf, das auf dieselbe Weise aus spiriger und Spirsäure, Indigblau, Salicin und Chinon entsteht. Die Trinitrophänylsäure (Pikrinsäure),  $\text{H C}^{12} \text{H}^4 \text{N}^6 \text{O}^{13}$ , ist auch das Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf spirige und Spirsäure, Salfcin, Indigo, Cumarsäure, mehrere Harze und andere Stoffe, krystallisirt in gelben, zweigliedrigen Krystallen, schmeckt sehr bitter, ist schmelzbar und bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar, brennt aber schnell erhitzt mit Feuererscheinung ab. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in Alkohol am leichtesten löslich. Mit den Basen giebt sie gelbe, krystallisirbare Salze, die beim raschen Erhitzen, zuweilen auch durch Stoss explodiren. Das neutrale Kalisalz, das in gelben Nadeln krystallisirt, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Eisenvitriol und Barytwasser geben mit der freien Säure eine blutrothe Verbindung. Ihr sehr ähnlich ist die Nitrostyphninsäure,  $\text{H}^2 \text{C}^{12} \text{H}^2 \text{N}^6 \text{O}^{14}$ , die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Gummiharze und Farbhölzerextracte entsteht; sie krystallisirt in sechsgliedrigen gelben Krystallen, giebt mit Eisenvitriol und Barytwasser eine grüne Verbindung, mit Basen aber Salze, die zwei Mischungsgewichte Basis enthalten und noch heftiger als die trinitrophänylsauren Salze explodiren.

#### 4. Zuckersäure und ihre Isomeren.

Zuckersäure,  $\text{H}^2 \text{C}^{12} \text{H}^{16} \text{O}^{14}$ , entsteht durch Erhitzen von Zucker,

Dextrin, Stärke, Cellulose und andern Körpern mit Salpetersäure bis auf etwa  $+ 50^{\circ}$  C.; mit Wasser verdünnt, mit kohlenurem Kali neutralisirt und Essigsäure übersättigt lässt man saures zuckersaures Kali anschliessen, das durch Umkrystallisiren gereinigt, mit Alkali neutralisirt, durch schwefelsaures Cadmiumoxyd gefällt wird, worauf man den wohl ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser und Schwefelwasserstoff behandelt und die abgeschiedene Säure über Schwefelsäure eintrocknet. Auf diese Weise gewonnen ist sie eine farblose, amorphe Masse von stark saurem Geschmacke, an der Luft leicht feucht werdend und in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich: in höherer Temperatur wird sie verkohlt, mit Kalihydrat erhitzt giebt sie Essig- und Oxalsäure, durch kochende Salpetersäure wird sie leicht in Oxalsäure verwandelt. Mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak versetzt giebt sie beim Erhitzen einen Silberspiegel. Unter ihren Salzen ist das dem Weinstein ähnliche, in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kalisalz besonders charakteristisch.

Schleimsäure,  $\dot{H}^2 C^{12} H^{16} O^{14}$ , bildet sich beim Erhitzen von Gummi, Pflanzenschleim oder Milchzucker mit verdünnter Salpetersäure; sie ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das feuchtes Lackmuspapier röthet und schwach säuerlich schmeckt, sich in kaltem Wasser und Alkohol fast gar nicht und in kochendem Wasser nur schwierig löst. Durch längeres Kochen mit Wasser verwandelt sie sich in die isomerische Metaschleimsäure, die sauer schmeckt, in Wasser leichter löslich ist, aus Alkohol in Krusten krystallisirt, durch Auflösen in kochendem Wasser und Erkalten aber wieder gewöhnliche Schleimsäure als Pulver absetzt. Die alkalischen Salze der Schleimsäure sind schwer löslich, die übrigen unlöslich; die metaschleimsauren Salze sind im Allgemeinen löslicher, als die entsprechenden schleimsauren. In höherer Temperatur schmilzt die Schleimsäure unter Zersetzung und giebt Pyroschleimsäure,  $\dot{H} C^{10} H^6 O^5$  (isomerisch mit der Pyrokomensäure, S. 419), die weisse, lange, geruchlose, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichtlösliche, bei  $+ 130^{\circ}$  C. schmelzbare und in höherer Temperatur sublimirbare Nadeln bildet. Längeres Kochen mit Salpetersäure verwandelt die Schleimsäure in Oxalsäure.

Oxalsäure (Kleesäure),  $\dot{H} C^2 O^3 + 2\dot{H}$ , findet sich im freien Zustande in den Kichererbsen, als saures Kalisalz im Sauerklee (*Oxalis acetosella*), als neutrales Kalksalz in vielen Lichenen und gewissen Harnsteinen (Maulbeersteinen), und entsteht durch Einwirkung des Chlors und oxydirender Mittel auf Harnsäure, der erhitzten Salpetersäure und des schmelzenden Kalihydrats auf Kohlenhydrate und viele andere organische Körper. Sie krystallisirt in farb- und geruchlosen zwei- und eingliedrigen Krystallen, die bei  $+ 100^{\circ}$  C. schmelzen und das Krystallwasser verlieren, in höherer Temperatur als wasserfreies Hydrat, das schnell wieder Krystallwasser anzieht, sublimiren und in noch höherer sich in Ameisensäure, Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzen. Sie ist in 8 Theilen kalten und in sehr wenig kochenden Wassers löslich, schmeckt scharf sauer, röthet Lackmuspapier und wirkt in grösseren Mengen giftig. Durch längere Digestion mit Salpetersäure wird sie in Kohlensäure, durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd verwandelt. Mit Mangansuperoxyd bildet die wässrige Auflösung oxalsaures Manganoxydul und Kohlensäure; unter Zusatz von Schwefelsäure entsteht schwefelsaures Man-

ganoxydul und Kohlensäure. Aus salpetersaurem Silberoxyd fällt sie weisses oxalsaures Silberoxyd, das durch Erhitzen unter der Flüssigkeit nicht reducirt wird; aus Goldchlorid wird durch sie beim Erwärmen Gold reducirt. Gypswasser wird durch Oxalsäure gefällt, weleher Niederschlag in Essigsäure unlöslich ist. — Die Darstellung der Oxalsäure geschieht durch Erhitzen von 1 Theil Zucker mit 8 Theilen mässig starker Salpetersäure so lange, als noch rothe Dämpfe kommen, und Abkühlen, wobei sie anschiesst.

Die oxalsauren Salze sind theils in Wasser löslich, theils unlöslich. Mit Kali bildet die Oxalsäure ein neutrales, ein zweifach- und ein vierfach-saures Salz. Das neutrale Salz enthält  $2\text{H}$ , bildet farblose zwei- und eingliedrige, leicht lösliche Krystalle; das zweifach-oxalsaure Kali oder Sauerkleessalz ist im Sauerklee vorhanden, enthält 1 Mischungsgewicht basisches und 2 Mischungsgewichte Krystallwasser, krystallisirt zwei- und eingliedrig und löst sich in 14 Theile kalten Wassers; das vierfach-saure Salz krystallisirt eingliedrig, enthält 3 Mischungsgewichte basischen und 4 Krystallwasser und ist in Wasser noch schwerer löslich; es entsteht beim Zusatz einer starken Säure zur Auflösung der vorigen. Das neutrale oxalsaure Natron bildet kleine, in Wasser wenig lösliche Krystallkörner; das zweifach-saure Salz ähnliche, aber 1 Mischungsgewicht basischen und 2 Mischungsgewichte Krystallwassers enthaltende Kryställchen. Das neutrale Ammoniumoxydsalz liefert farblose, zweigliedrige, schwer lösliche Säulen, die  $\text{H}$  enthalten, das zweifach-saure zweigliedrige, noch schwerer lösliche mit 1 Mischungsgewicht basischem und 2 Krystallwasser; das dem entsprechenden Kalisalze isomorphe vierfach-saure Salz ist, wie jenes, eingliedrig und enthält 3 Mischungsgewichte basisches und 4 Krystallwasser. Oxalsaure Kalkerde krystallisirt mit  $\text{H}$  in farblosen, zwei- und eingliedrigen Krystallen und ist mit  $2\text{H}$  ein weisses amorphes Pulver, das in Wasser, Salmiak und Essigsäure unlöslich, in Oxalsäure wenig und in Salzsäure leicht auflöslich ist, und in vielen Pflanzen, namentlich Lichenen und in den sogenannten Maulbeersteinen (Harnsteinen) gefunden wird. Oxalsaure Bittererde ist mit  $2\text{H}$  ein in Wasser kaum lösliches weisses Pulver; in Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird es nicht niedergeschlagen. Oxalsaures Eisenoxydul ist mit  $2\text{H}$  ein hellgelbes, in Wasser unlösliches, in Oxalsäure wenig lösliches Pulver; das Oxydsalz ist ein ähnliches citrongelbes Pulver, das in Wasser fast unlöslich, in überschüssiger Oxalsäure löslich ist, und aus der Lösung sich im Sonnenlichte als Oxydulsalz absetzt. Oxalsaures Kobaltoxydul enthält  $2\text{H}$  und ist ein rosenrothes Pulver, in Wasser und überschüssiger Oxalsäure fast unlöslich, löslich in Ammoniak, fällbar durch Oxalsäure aus Kobaltsalzen; das Nickeloxydulsalz ist mit  $2\text{H}$  ein apfelgrünes, sich ebenso verhaltendes Pulver. Oxalsaures Bleioxydul und oxalsaures Silberoxyd sind meist aus den entsprechenden Salzen durch Oxalsäure fällbare Pulver, von denen ersteres durch Erhitzen Bleisuboxyd hinterlässt, letzteres unter Verpuffen reducirt wird.

##### 5. Die Säuren der Formel $\text{C}^{2n} \text{H}^{4n} \text{O}^4$ .

Die in diese Reihe gehörigen Säuren enthalten sämmtlich ein Mischungsgewicht basischen Wassers, so dass ihre Formel im wasserfreien Zustande  $\text{C}^{2n} \text{H}^{4n-2} \text{O}^3$  ist, worin  $n$  die Glieder der natürlichen Zahlenreihe 1, 2, 3 ... bedeutet; die Radicale derselben sind zwar bis jetzt noch nicht isolirt worden,

aber wenigstens die ersten Glieder der Reihe liefern Verbindungen, in denen der Sauerstoff durch Salzbildner oder Schwefel substituiert ist, auch kennt man von mehreren derselben indifferente Oxyde von der Formel  $C^{2n}H^{4n}O^2$  oder sogenannte Aldehyde. Die ersten Glieder dieser Reihe sind starke Säuren und von starkem und durchdringendem Geruche; beide Charaktere nehmen aber bei den folgenden immer mehr ab, so dass sie endlich nur von sehr schwach sauren Eigenschaften und geruchlos sind. Ebenso sind die ersten Glieder der Reihe flüssige Körper, weiterhin werden sie fest und zwar immer schwerer schmelzbar. Alle hierher gehörigen Säuren sind flüchtig; der Siedepunkt einer jeden folgenden liegt um etwa  $18 - 20^\circ$  C. höher, als der der nächst vorhergehenden, die einen Mindergehalt von  $C^2 H^4$  hat; bei den höchsten Gliedern der Reihe ist er aber so hoch, dass sich denselben beim Sieden Destillationsproducte beimischen und sie daher nur unverändert im luftleeren Raume destillirt werden können. Auch die Löslichkeit in Wasser zeigt eine ähnliche Abnahme; nur die ersten Glieder sind in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar, die höheren werden allmählig schwer- und zuletzt unlöslich, zeigen sich dann aber in Alkohol und Aether löslich. Durch Digestion mit Salpetersäure werden die höheren allmählig in die niederen flüchtigern Glieder übergeführt. Da sich mit Ausnahme der drei ersten Glieder die übrigen in den Fetten vorfinden, so pflegt man diese mit dem Namen der Fettsäuren zu bezeichnen.

Ameisensäure,  $\overset{H}{\underset{H}{C}}^2 H^2 O^3$ , findet sich in den Waldameisen, in Kiefernadeln und in den Brennesseln, und entsteht durch Einwirkung des Sauerstoffs auf Holzgeist in Berührung mit Platinschwarz, durch Destillation des Holzgeistes mit Kalikalk unter Wasserstoffentwicklung, durch Destillation von Holzgeist, Stärke, Zucker, Weinsäure und andern Stoffen mit Braunstein oder zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, durch freiwillige Zersetzung der wasserhaltigen Blausäure oder durch Einwirkung der Schwefelsäure auf letztere (S. 143), durch Erhitzung von Cyankaliumlösung (S. 169) u. s. w. Die Ameisensäure ist eine farblose, schwach rauchende und sehr stechend und sauer riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,24; auf der Haut verursacht sie starkes Brennen und zieht Blasen. Sie krystallisirt bei  $0^\circ$  C. in glänzenden Blättchen und siedet bei  $+100^\circ$  C.; mit grösserem Wassergehalte erstarrt sie erst in tieferer Temperatur und siedet in höherer. Ihr Dampf lässt sich entzünden und brennt mit blauer Flamme. Sie lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, wird durch Platinmohr in Kohlensäure und Wasser, durch erhitzte Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser, und durch mässiges Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat in oxalsaures Kali und Wasserstoffgas verwandelt. Quecksilberoxyd und Silberoxyd, sowie die salpetersauren Salze beider Oxyde reducirt sie beim Erwärmen zu Metall, Quecksilberchlorid aber zu Quecksilberchlorür. — Man stellt die Ameisensäure durch Destillation von Stärke mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure dar, sättigt das Destillat mit kohlensaurem Natron, dampft ein und destillirt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure.

Die ameisen-sauren Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Das ameisen-saure Natron bildet mit  $2\overset{H}{\underset{H}{C}}$  farblose, zerfliessliche, zweigliedrige Krystalle, deren Lösung beim Kochen die Salze edler Metalle noch leichter reducirt, als die freie Säure. Das Ammoniumoxydsalz krystallisirt zweigliedrig, ist in Wasser leicht auflöslich und zerfällt beim raschen Erhitzen in

Cyanwasserstoff und Wasser (S. 143). Das Bleisalz bildet kleine, schwer lösliche, diamantglänzende Krystalle, die in Alkohol unlöslich sind; es scheidet sich beim Vermischen von Bleizuckerlösung mit Ameisensäure ab.

Das in der Ameisensäure vorhandene Radical, das Formyl,  $C^2 H^2$ , das mit Sauerstoff die Ameisensäure oder Formylsäure bildet, erzeugt mit Salzbildnern und Schwefel ebenfalls Verbindungen. Formylchlorid (Chloroform),  $C^2 H^2 Cl^6$ , erhält man durch Destillation von Alkohol mit Chlorkalk, Schütteln des Destillats mit Wasser und Rectification über concentrirte Schwefelsäure. Es ist eine farblose, ätherartig riechende und süßlich schmeckende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,48, die bei  $+ 61^{\circ} C.$  siedet und unentzündliche Dämpfe liefert; ihr bei der Luftwärme sich bildender Dampf erzeugt eingeathmet Besinnungslosigkeit und gänzliche Unempfindlichkeit gegen Schmerzen, wesshalb man sie bei chirurgischen Operationen anwendet. Das Formylchlorid ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether aber mischbar; es löst Kautschuk und Jod mit purpurblauer Farbe auf. Durch trockenes Chlorgas wird es in Kohlensuperchlorid und Chlorwasserstoffgas, durch alkoholische Kalilösung in Chlorkalium und ameisenensaures Kali zersetzt. Formyljodid (Jodoform),  $C^2 H^2 J^6$ , entsteht durch Vermischen einer gesättigten alkoholischen Jodlösung mit concentrirter Kalilauge, es krystallisirt in glänzenden schwefelgelben Blättern von starkem Safrangeruch, ist sublimirbar, in Wasser unlöslich und giebt mit alkoholischer Kalilösung Jodkalium und ameisenensaures Kali. Mit Zinnober destillirt liefert es Formylsulfid,  $C^2 H^2 S^3$ , als ölarartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, aromatisch süßlich riechende Flüssigkeit, die mit alkoholischer Kalilösung in Schwefelkalium und ameisenensaures Kali zerfällt.

Essigsäure,  $\dot{H} C^4 H^6 O^3$ , findet sich theils frei, theils an Basen gebunden in vielen Pflanzen und einigen thierischen Flüssigkeiten und entsteht auf vielerlei Weise, namentlich durch freiwillige Oxydation des Aldehyds, durch Oxydation des Alkohols mittelst Chromsäure oder Chlorsäure, in Gegenwart von Platinmohr oder Fermenten, durch Erhitzen von Kalihydrat mit Cellulose und andern Stoffen, durch trockene Destillation des Holzes. Sie ist eine farblose, stark aber angenehm sauer riechende, scharf sauer schmeckende und ätzende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,063; sie erstarrt krystalinisch bei einigen Graden über  $0^{\circ} C.$  (Eisessig), schmilzt aber erst bei  $+ 16^{\circ} C.$  und siedet bei  $+ 119^{\circ} C.$ ; ihre Dämpfe lassen sich entzünden und brennen mit blauer Flamme. Sie ist in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar, bei  $\dot{H} C^4 H^6 O^3 + 2\dot{H}$  (77 pct. Säure) ist das specifische Gewicht am grössten, nämlich 1,079, darüber und darunter geringer. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie beim Erhitzen geschwärzt, reducirt auch nicht das Quecksilberoxyd, oder Quecksilberoxydul- und Silbersalze.

Unreine verdünnte Essigsäure zum ökonomischen Gebrauche oder Essig bereitet man aus Wein, Bier oder in Gährung versetzten Obstsaften durch Vermischen mit heissem Essig, der hierbei als Ferment wirkt, und Hinstellen in geheizten Räumen unter Zutritt einer hinreichenden Luftmenge. Bei der sogenannten Schnelllessigfabrikation wird das Essiggut (mit Wasser verdünnter Spiritus, bisweilen mit den oben genannten Flüssigkeiten versetzt) durch grosse Fässer, die mit angesäuerten Buchenholzspänen gefüllt und mit Löchern zum Eintritt der Luft versehen sind, in Tropfen zertheilt laufen gelassen; durch

Heizung des Zimmers erhält man die Temperatur auf  $+ 30$  bis  $33^{\circ}\text{C}$ . Durch dreimaliges Passiren des Säurefasses (Essigbilders) erhält der Essig die grösste Stärke. Durch Destillation des rohen Essigs gewinnt man einen reinen, aber schwächern Essig (destillirten Essig). Durch Sättigen des Essigs mit kohlen-saurem Natron und Krystallisation stellt man essigsäures Natron dar, das entwässert und mit concentrirter Schwefelsäure destillirt die stärkste Essigsäure giebt. — Durch trockene Destillation von Laubholz bereiteten Essig, der durch aufgelöstes Brandharz braun gefärbt ist (Holzessig, Holz-säure), reinigt man völlig durch Sättigen mit Kalkhydrat, vorsichtiges Zufügen von Salzsäure zur Abscheidung gelöster fremder Körper, Filtriren und Abdampfen bis zur Trockenheit, worauf der trockene essigsäure Kalk mit Salzsäure destillirt, das Destillat aber nochmals über etwas zweifach-chromsaurem Kali rectificirt wird.

Essigsäureanhydrid,  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$ , wird durch Vermischen von Chlorphosphorsäure (S. 129) oder Chlorbenzoyl (S. 387) mit wasserfreiem essigsäurem Natron und Destillation dargestellt. Es ist eine dünnflüssige, sauer riechende Flüssigkeit, die sich zuerst nicht mit Wasser mischt, aber allmählig dasselbe aufnimmt und zu Essigsäurehydrat wird.

Die essigsäuren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich und krystallisirbar, mit Schwefelsäure erwärmt entwickeln sie den Geruch der Essigsäure, geben mit concentrirten Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Silberoxyd weisse, krystallinische Niederschläge, und bei der trockenen Destillation den Acetongeruch. Die essigsäuren Alkalien liefern beim Glühen mit arseniger Säure den widerwärtigen Geruch des Kakodyloxyds (Basis).

Essigsäures Kali ist sehr zerfliesslich, daher schwer zu krystallisiren, in Wasser und Alkohol leicht auflöslich. Essigsäures Natron enthält  $6\text{H}$ , bildet zwei- und eingliedrige Krystalle, verwittert nicht leicht, ist schmelzbar und leicht auflöslich. Essigsäure Baryt-, Strontian- und Kalkerde krystallisiren mit Wassergehalt, verwittern leicht an der Luft und sind leicht auflöslich. Essigsäure Thonerde ist amorph, zerfliesslich, sehr leicht zersetzbar und dient als Hauptbeize in der Baumwollenfärberei. Essigsäures Eisenoxydul bildet leicht lösliche grüne, an der Luft sich bräunende Krystalle; das Oxydsalz ist ohne Zersetzung nicht fest zu erhalten und ist in Auflösung braun; beide, zumal mit Holzessig dargestellt, werden als Beizen, auch zum Schwärzen des Leders gebraucht. Essigsäures Bleioxydul existirt in mehreren Sättigungsstufen. Das neutrale Salz (Bleizucker) krystallisirt zwei- und eingliedrig, enthält  $3\text{H}$ , verwittert schwach, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schmeckt widrig süss und ist giftig. Es wird durch Einwirkung von Essig auf Blei unter Luftzutritt, oder durch Auflösen von Bleioxydul in Essig bereitet. Beim Schmelzen des entwässerten neutralen Salzes entweichen Zersetzungsproducte der Essigsäure und es bleibt  $\frac{2}{3}$  essigsäures Salz übrig, das ebenfalls auflöslich und krystallisirbar ist. Durch Digestion von Bleizuckerlösung mit überschüssigem Bleioxydul erhält man eine Lösung von  $\frac{1}{3}$  essigsäurem Bleioxydul (Bleinessig), das stark basisch reagirt, in feinen Nadeln krystallisirt, aber sehr leicht Kohlensäure anzieht und dann einen Rückstand von kohlen-saurem Bleioxydul beim Auflösen hinterlässt. Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus den vorhergehenden Bleisalzen  $\frac{1}{6}$  essigsäures Salz als weisses, krystallinisches, sehr schwer auflösliches Pulver. Essigsäures Kupferoxyd (destillirter Grünspan) wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure bereitet

und krystallisirt in dunkelgrünen, zwei- und eingliedrigen, in kaltem Wasser etwas schwer auflöselichen Krystallen. Dadurch, dass man Kupferplatten mit sauer gewordenen Trestern geschichtet oder mit Essig bespritzt der Luft aussetzt, erhält man blaue oder blaugrüne Grünspane, die Gemenge verschiedener zum Theil basischer Salze, und grösstentheils in Wasser unlöslich sind.

Das Radical der Essigsäure oder das Acetyl,  $C^2 H^6$ , ist noch in folgenden Verbindungen anzunehmen. Aldehyd (Essigaldehyd, Acetyloxydhydrat),  $C^2 H^4 O^2$ , entsteht bei der Oxydation von Alkohol, Kohlenhydraten und Proteinstoffen durch Braunstein und Schwefelsäure, und ist eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,79, die eigenthümlich erstickend riecht, bei  $+ 21^\circ C.$  siedet, sich sehr leicht entzündet und mit blasser Flamme brennt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist, durch Luftberührung leicht in Essigsäure übergeht und durch Erhitzen mit Kalihydrat unter Bildung eines harzähnlichen Körpers sich bräunt. Mit salpetersaurem Silberoxyd und einem Tropfen Ammoniak versetzt und erwärmt erzeugt sich an den Gefässwänden ein Silberspiegel. Unter gewissen, zum Theil nicht genau bekannten Umständen wandelt sich das Aldehyd in drei iso- oder polymerische Verbindungen um; eine ölig flüssige, ätherisch riechende, die auf dem Wasser schwimmt, minder flüchtig ist, sich auch nicht an der Luft zu Essigsäure oxydirt, wenn man wasserhaltiges Aldehyd mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt einige Zeit stehen lässt; zwei andere feste, krystallisirbare, eine bei  $+ 2^\circ C.$  schmelzende, eine andere, in höherer Temperatur sublimirbare entstehen beim längeren Aufbewahren des wasserfreien Aldehyds in verschlossenen Gefässen. Versetzt man Aldehyd mit Aether und leitet trockenes Ammoniakgas hinein, so scheiden sich Halbweimalsechsfächner von Aldehyd-Ammoniak,  $NH^3 C^2 H^4 O^2$ , ab, die farblos, glänzend, schwach riechend, schmelzbar, sublimirbar, in Wasser leicht, in Aether unlöslich sind, von Kali ohne Zersetzung gelöst, von verdünnter Schwefelsäure aber unter Abscheidung des Aldehyds zersetzt werden.

Mit dem Namen Aldehyde hat man, wie bereits oben gesagt, einmal die niedern indifferenten Oxyde von der Formel  $C^{2n} H^{4n} O^2$  bezeichnet, die das Charakteristische besitzen, dass sie durch Sauerstoffaufnahme in die Säurehydrate  $C^{2n} H^{4n} O^4$  übergehen, dann aber nennt man so im Allgemeinen alle indifferenten organischen Oxyde, die durch Aufnahme von 2 Mischgewichtigen Sauerstoff ein Säurehydrat geben. So ist unter den schon abgehandelten Stoffen das Bittermandelöl das Aldehyd der Benzoesäure oder Benzoesaldehyd, das Cinnamyloxydhydrat das Aldehyd der Zimmtsäure oder Zimmtaldehyd, das Cuminol das Aldehyd der Cuminsäure oder Cuminaldehyd, das sauerstoffhaltige Oel der römischen Camille das Aldehyd der Angelikasäure oder Angelikaldehyd.

Acetylchlorid,  $C^2 H^6 O^6$ , entsteht, wenn überschüssiger Chloräthyl-dampf mit Chlorgas gemengt den Sonnenstrahlen ausgesetzt und die entstehende Flüssigkeit mit Wasser bedeckt noch ferner mit Chlorgas behandelt wird. Es ist eine farblose, angenehm riechende, dünne Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 1,37 und  $+ 75^\circ C.$  Siedepunkt. Sie ist in Wasser unlöslich und wird durch Erwärmen mit einer alkoholischen Kalilösung in Chlorkalium und essigsäures Kali zersetzt. Acetyloxychlorid,  $C^2 H^6 OCl^2$ , bildet sich durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf abgekühlten Aether. Es ist eine farblose, fenchelartig riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,5, die nicht



flüchtig ist, sich mit Wasser in Essigsäure und Salzsäure und mit alkoholischer Kalilösung in Chlorkalium und essigsaures Kali zersetzt. Acetyloxysulfid,  $C^4 H^6 O S^2$ , entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in voriges und Destillation. Es bildet farblose, nach Chlorschwefel riechende Nadeln, die bei  $+ 120^{\circ} C.$  schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind und durch alkoholische Kalilösung in Schwefelkalium und essigsaures Kali zersetzt werden.

Durch Einwirkung des Chlors kann in dem Acetyl der Wasserstoff theilweise oder ganz durch Chlor ersetzt werden, wodurch alsdann abgeleitete chlorhaltige Radicale entstehen. Folgende Verbindungen enthalten solche Radicale.

Chloracetylsäure,  $\dot{H} C^4 H^4 Cl^2 O^3$ , entsteht beim Durchleiten von trockenem Chlorgas durch stärkste Essigsäure bei  $+ 100^{\circ} C.$  und Verjagen des überschüssigen Chlors durch trockene Kohlensäure. Es ist eine farblose, nach Essigsäure riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die Silbersalze nicht fällt, mit Silberoxyd gesättigt aber weisse Schuppen eines durch Luft sehr veränderlichen Silbersalzes giebt. Trichloracetyloxyhydrat (Chloral),  $C^4 Cl^6 O \dot{H}$ , bildet sich bei der Einwirkung des trockenen Chlors auf absoluten Alkohol oder bei der Destillation von Stärke oder Zucker mit Braunstein und Salzsäure. Es ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,5 und von stechendem, zu Thränen reizendem Geruche, bei  $+ 94^{\circ} C.$  siedend; mit wenigem Wasser giebt es krystallinisches Chloralhydrat, das sich in einer grösseren Menge Wassers leicht auflöst und von Silbersalzen nicht getrübt wird. Mit Kalilösung erwärmt zerfällt es in Formylchlorid und Ameisensaures Kali, daher kann es als mit Oxaloxyd ( $C^2 O^2$ ) gepaartes Formylchlorid betrachtet werden. In verschlossenen Gefässen wandelt es sich nach einiger Zeit von selbst in eine weisse, amorphe, geruchlose und in Wasser unlösliche Masse um, die bei  $+ 180^{\circ} C.$  als gewöhnliches Chloral wieder überdestillirt. Durch rauchende Salpetersäure wird unlösliches Chloral in Trichloracetylsäure verwandelt. Trichloracetylsäure (Chlor-essigsäure),  $\dot{H} C^4 Cl^6 O^3$ , entsteht ausserdem durch Einwirkung des Chlors auf stärkste Essigsäure im directen Sonnenlichte. Sie bildet farblose Rhomboëder von schwachem Geruche und ätzend saurem Geschmacke, schmilzt bei  $+ 46^{\circ} C.$  und siedet bei  $+ 195^{\circ} C.$ , an der Luft zerfliesst sie und ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung wird durch Kaliumamalgam in Chlorkalium, Kali und essigsaures Kali zersetzt; auch ein schwacher durch amalgamirte Zinkelektroden geleiteter galvanischer Strom bewirkt die Zurückführung zu Essigsäure.

Propionsäure,  $\dot{H} C^6 H^{10} O^3$ , entsteht neben Ammoniak durch Erhitzen des Cyanäthyls mit Kalilauge, durch Oxydation des Propionoxyds mittelst Platimohr, des sogenannten Metacetons (eines Gemenges von Propionoxyd und Aceton) mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, durch Erhitzen von Kohlenhydraten mit Kalihydrat, durch Behandlung von Oelsäure mit Salpetersäure, durch Destillation von Proteinstoffen mit Braunstein und Schwefelsäure, durch freiwillige Zersetzung des mit Hefe versetzten Glycerins, durch Faulen von Linsen und Erbsen. Sie ist eine farblose, nach Butter- und Acronsäure riechende, saure Flüssigkeit, die in niedriger Temperatur krystallisirt, bei  $+ 140^{\circ} C.$  siedet, sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt,

durch Salze aber als obenauf schwimmende Oelschicht abgeschieden wird, und mit Silberoxyd ein in schwer löslichen Körnern krystallisirendes Salz giebt.

In ihr ist das Radical Propionyl,  $C^6 H^{10}$ , enthalten; sie ist also Propionylsäure. Dasselbe Radical ist auch vorhanden im Propionaldehyd (Propionoxydhydrat),  $C^6 H^{12} O^2$ , einer farblosen, angenehm ätherartig riechenden Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,79, die bei  $+ 55^{\circ} C.$  siedet und in Berührung mit Platinmohr leicht in Propionsäure übergeht; sie entsteht bei der Destillation der Proteinsubstanzen mit Braunstein und Schwefelsäure. Sie bildet auch einen Gemengtheil des sogenannten Metacetons, das durch Destillation von Zucker mit überschüssigem Kalk erhalten wird. Damit iso- oder metamerisch ist

Aceton,  $C^6 H^{12} O^2$ , das durch Zersetzen der Dämpfe von Essigsäure in schwacher Glühhitze oder durch gelindes Glühen von essigsäuren Alkalien neben Kohlensäure entsteht. Es ist eine eigenthümlich riechende und brennend schmeckende, farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,81 und  $+ 56^{\circ} C.$  Siedepunkt; sie lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischen, auch entzünden und brennt mit leuchtender Flamme. Beim Behandeln mit chloresurem Kali und Salzsäure giebt es ölförmige, stark riechende Flüssigkeiten, in denen Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, mit Blausäure und Salzsäure eingedampft Salmiak und Acetonsäure,  $\dot{H} C^8 H^{14} O^5$  (d. h. mit Aceton gepaarte Ameisensäure), welche krystallisirbar, sehr sauer, leicht löslich ist und mit Kalihydrat erhitzt wieder Aceton liefert. — Auf ähnliche Weise wie das Aceton aus der Essigsäure entsteht, entstehen durch trockene Destillation vieler Glieder dieser Reihe mit überschüssiger Kalkerde unter Abscheidung von Kohlensäure indifferenten flüchtigen und flüssigen oder festen Körper, sogenannte Ketone (oder Acetone), die man nach den Namen der Säure Butyron, Valeron, Margaron, Stearon u. s. w. genannt hat.

Buttersäure,  $\dot{H} C^8 H^{14} O^3$ , findet sich im Johannisbrode (Schote von *Cerantonia siliqua*), im menschlichen Magensaft, in der Butter, und entsteht bei der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure, der Destillation der Protein- und Leimstoffe mit Braunstein oder zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, bei der Fäulnis der Milchsäure und milchsauren Salze und der Proteinstoffe. Sie ist farblos, dünnflüssig, durchdringend sauer und ranzig riechend, von beissend saurem Geschmacke, dem specifischen Gewichte 0,99, bei  $+ 156^{\circ} C.$  siedend, entzündet mit heller Flamme brennend, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, auf der wässerigen Lösung erhebt sie sich als Oelschicht nach dem Zusatze von Salzen. Mit Basen giebt sie lösliche und krystallisirbare Salze, unter denen das Barytsalz in perlmutterglänzenden Blättchen anschießt. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden zersetzen sich in schwacher Glühhitze in kohlensaure Salze und Butyron,  $C^{14} H^{28} O^2$ , eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die durchdringend riecht, das specifische Gewicht 0,83 hat und bei  $+ 144^{\circ} C.$  siedet. Durch die Wirkung von Chlor auf Buttersäure entstehen im Sonnenlichte Chlorbuttersäuren, in denen Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist und die ebenfalls Salze geben. — Zur Darstellung der Buttersäure lässt man die bei der milchsauren Kalkerde, S. 419, erwähnte Masse längere Zeit stehen, bis sie wieder dünnflüssiger geworden, zersetzt den entstandenen buttersauren Kalk durch kohlensaures

Natron, das buttersaure Natron durch Schwefelsäure, hebt die obenauf sich sammelnde Buttersäure ab und destillirt sie um.

Das in der Butter- oder Butyrylsäure vorhandene Radical Butyryl ist auch enthalten in dem Butteraldehyd (Butyryloxyhydrat, Butyral),  $C^8 H^{16} O^2$ , das durch Destillation der Protein- und Leimstoffe mit Braunstein und Schwefelsäure und auch bei der trockenen Destillation der buttersauren Alkalien entsteht, dünnflüssig, farblos ist, durchdringend riecht, specifisches Gewicht 0,82 und Siedepunkt  $+ 95^{\circ} C.$  hat, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, in Berührung mit Platinmohr sich schnell zu Buttersäure oxydirt und mit Ammoniak und  $10\bar{H}$  eine krystallisirbare Verbindung giebt, die mit sehr wenig Ammoniak versetztes salpetersaures Silberoxyd beim Erhitzen metallisch reducirt.

Valeriansäure,  $\bar{H} C^{10} H^{18} O^3$ , findet sich in der Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis*), Angelika-Wurzel (*Angelica Archangelica*), in den Beeren des Schneeballs (*Viburnum Opulus*), im Thran von *Delphinus globiceps*, entsteht aus dem Athamantin (S. 405) durch Kochen mit Säuren und Alkalien, durch Oxydation des Amylalkohols (Fuselöls), der Proteinstoffe, der Oelsäure, bei der Fäulniss u. s. w. Sie ist ölig, dünnflüssig, farblos, von stechend saurem Baldriangeruche und scharfem Geschmacke, specif. Gewichte 0,94, dem Siedepunkte  $+ 175^{\circ} C.$  und erstarrt noch nicht in sehr niedriger Temperatur. Mit Alkohol und Aether ist sie mischbar, nimmt 20 pct. Wasser auf und löst sich erst in 30 Theilen Wassers. Das Valeriansäureanhydrid, das flüssig ist, bei  $+ 215^{\circ} C.$  siedet und an der Luft wieder Wasser anzieht, wird wie das Essigsäureanhydrid gewonnen. Die Salze der Valeriansäure sind auflöslich und zum Theil krystallisirbar. Auch die Valeriansäure giebt mit Chlor saure Substitutionsproducte. — Die Darstellung der Valeriansäure geschieht durch Einfließen lassen eines Gemisches von Fuselöl und verdünnter Schwefelsäure in eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, wodurch sich zugleich, und besonders bei einer grössern Menge Fuselöls, Valerianaldehyd erzeugt. Durch Sättigen des Destillats mit Alkali und Destillation trennt man beide.

Das Valeryl,  $C^{10} H^{18}$ , ist das Radical der Valerian- oder Valeryl-säure; es ist ferner enthalten im Valerianaldehyd (Valeryloxyhydrat, Valeral),  $C^{10} H^{20} O^2$ , von dessen Darstellung eben die Rede war. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die sehr stark und erstickend riecht, auf Wasser schwimmt, bei  $+ 96^{\circ} C.$  siedet, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar ist und sich durch Luftberührung bald in Valeriansäure umändert. Mit Ammoniak giebt es eine krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Verbindung, mit zweifach-schwefligsaurem Natron eine ebenfalls krystallisirbare, in Wasser lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche Verbindung (wie sie auch mit andern Aldehyden herzustellen ist), aus der beim Erhitzen der wässerigen Lösung das Valerianaldehyd ausgetrieben werden kann.

Capronsäure,  $\bar{H} C^{12} H^{22} O^3$ , ist ein Bestandtheil der Kuhbutter und des Cocosnussöls und entsteht durch Oxydation der Oenanthsäure und Oelsäure mit Salpetersäure, der Protein- und Leimstoffe mit Braunstein oder zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, und durch Kochen des Cyanamyls mit Kalilauge unter Verflüchtigung von Ammoniak. Sie ist ein farbloses, dünnes Oel von starkem, saurem Schweissgeruche, stechend saurem Geschmacke, wirkt ätzend, hat das specifische Gewicht 0,92, siedet bei  $+ 202^{\circ} C.$ , erstarrt noch

nicht bei  $-9^{\circ}$  C. und löst sich in 100 Theilen Wassers und in jeder Menge Alkohol und Aether. Ihr Barytsalz, das in glänzenden Blättern krystallisirt, ist leichter löslich als caprin- und caprylsaurer Baryt.

Oenanthsäure,  $\text{HC}^{14}\text{H}^{26}\text{O}^3$ , ist an Aethyloxyd gebunden, im Wein und Fuselöl des Getreidebranntweins enthalten, und entsteht durch Behandlung des Ricinusöls und der Oelsäure mit Salpetersäure. Sie ist mit  $2\text{H}$  ein farb- und geruchloses Oel, das beim raschen Verdunsten der alkoholischen Lösung  $\text{H}$  verliert und ein weisses, butterartiges, leicht schmelzbares Fett hinterlässt, das in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Bei der Destillation desselben geht zuletzt Oenanthsäureanhydrid über, das fest ist, bei  $+31^{\circ}$  C. schmilzt und bei  $+260^{\circ}$  C. siedet.

Das Radical der Oenanth- oder Oenanthylsäure, das Oenanthyl,  $\text{C}^{14}\text{H}^{26}$ , ist auch enthalten im Oenanthaldehyd (Oenanthyloxyhydrat, Oenanthal),  $\text{C}^{14}\text{H}^{28}\text{O}^2$ , das durch Destillation des Ricinusöls sich erzeugt. Es ist eine farblose, bei  $+155^{\circ}$  C. siedende Flüssigkeit, die sich durch Luftberührung in Oenanthsäure umwandelt.

Caprylsäure,  $\text{HC}^{16}\text{H}^{30}\text{O}^3$ , ist ein Bestandtheil der Kuhbutter und des Cocosnussöls, und entsteht durch Oxydation der Oelsäure mittelst Salpetersäure. Sie ist unter  $+14^{\circ}$  C. eine butterartige, weisse Masse von unangenehmem Schweissgeruch und saurem Geschmack, siedet bei  $+236^{\circ}$  C. und ist in Wasser sehr wenig, leicht aber in Alkohol und Aether löslich. Durch Behandlung des caprylsauren Baryts mit Chlorphosphorsäure und Ausziehen mit Aetheralkohol erhält man das Caprylsäureanhydrid als dünnflüssiges, farbloses, übelriechendes Oel, das leichter als Wasser ist. Es erstarrt in tiefer Temperatur krystallinisch, schmilzt noch unter  $0^{\circ}$  C. und siedet bei  $+280^{\circ}$  C. Mit Wasser ist es nicht mischbar, nimmt aber beim langen Stehen an der Luft etwas davon auf, und wird durch Kalilauge schnell in caprylsaures Kali verwandelt.

Pelargonsäure,  $\text{HC}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^3$ , findet sich in dem Pelargonium roseum und an Aethyloxyd gebunden in den Quitten, und entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Rautenöl und Oelsäure. Es ist ein weisses, butterartiges saures Fett, das sehr leicht schmelzbar und flüchtig ist, und mit Baryterde ein in grossen Blättern krystallisirendes Salz giebt. Das Anhydrid, das wie das der Caprylsäure gewonnen wird, ist ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel von schwach ranzigem Geruche, bei  $0^{\circ}$  C. in Nadeln krystallisirend, die bei  $+5^{\circ}$  C. schmelzen und in hoher Temperatur verdampfen. Gegen Wasser und Alkalien verhält es sich wie das Caprylsäureanhydrid.

Caprinsäure,  $\text{HC}^{20}\text{H}^{38}\text{O}^3$ , ist ein Bestandtheil der Kuhbutter und des Cocosnussöls und entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Rautenöl und Oelsäure. Sie krystallisirt in weissen Nadeln, die bei  $+18^{\circ}$  C. schmelzen, riecht bockartig weissig, schmeckt scharf sauer und hinterher süsslich, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Das Radical der Caprinsäure oder Caprinylsäure, das Caprinyl,  $\text{C}^{20}\text{H}^{38}$ , ist auch im Caprinaldehyd (Caprinyloxyhydrat) oder Rautenöl,  $\text{C}^{20}\text{H}^{40}\text{O}^2$ , enthalten, von dem schon S. 388 die Rede war.

Die nachfolgenden Säuren dieser Reihe sind bei der Luftwärme fast geruch- und geschmacklos, in höherer Temperatur schmelzbar, aber so wenig

flüchtig, dass sie sich nur im luftleeren Raume unverändert destilliren lassen. Man nennt sie daher die nichtflüchtigen Fettsäuren im Gegensatze gegen die flüchtigen Fettsäuren, worunter man die Reihe von der Battersäure an bis zur Caprinsäure versteht. Sie sind in Wasser ganz unlöslich, ebenso ihre meisten Salze und nur die der Alkalien, die Seifen, lassen sich in Wasser lösen. Aus Alkohol sind sie krystallisirbar und auch in Aether leicht löslich.

Laurostearinsäure,  $\text{H C}^{24} \text{H}^{46} \text{O}^3$ , ist im Fett der Lorbeeren, der Pichurimbohnen und im Cocosnussöl enthalten, krystallisirt in weissen, bei  $+ 42^{\circ} \text{C}$ . schmelzbaren Nadeln.

Cocinsäure,  $\text{H C}^{26} \text{H}^{50} \text{O}^3$ , im Cocosnussöl, bildet weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, bei  $+ 35^{\circ} \text{C}$ . schmelzbar.

Myristinsäure,  $\text{H C}^{28} \text{H}^{54} \text{O}^3$ , in der Muscatbutter und dem Cocosnussöl, weiss, krystallinisch, bei  $+ 45^{\circ} \text{C}$ . schmelzbar.

Stillistearinsäure,  $\text{H C}^{30} \text{H}^{58} \text{O}^3$ , im chinesischen Pflanzentalg (Fett der Samen von *Stillingia sebifera*), weiss, krystallinisch, bei  $+ 61^{\circ} \text{C}$ . schmelzend.

Palmitinsäure,  $\text{H C}^{32} \text{H}^{62} \text{O}^3$ , im Palmöl, Cocosnussöl, Wallrath und Wachs, krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen, die bei  $+ 60^{\circ} \text{C}$ . schmelzen und durch starkes Erhitzen unter Luftberührung in eine körnig krystallisirende, bei  $+ 51^{\circ} \text{C}$ . schmelzende, kohlen- und wasserstoffärmere Säure (Palmitansäure) übergehen. Die Masse der sogenannten Palmwachslichter ist Palmitinsäure, durch Verseifung des rohen Palmöls mit Kalkhydrat, Zersetzung durch Salzsäure, Abscheidung der Oelsäure durch Pressen, Entfärbung der dunkelpommeranzenfarbigen Palmitinsäure durch Schmelzen mit Schwefelsäure und Filtration der flüssigen Säure auf geheizten Trichtern dargestellt.

Margarinsäure,  $\text{H C}^{34} \text{H}^{66} \text{O}^3$ , in den meisten flüssigen und weichen Pflanzen- und Thierfetten; weisse, perlmutterglänzende Schuppen, bei  $+ 60^{\circ} \text{C}$ . zur krystallinischen Masse schmelzbar.

Talgsäure (Stearinsäure),  $\text{H C}^{36} \text{H}^{70} \text{O}^3$ , in der Cacaobutter, dem Pflanzenwachs und den thierischen Talgarten; weisse, perlmutterglänzende Schuppen, die bei  $+ 70^{\circ} \text{C}$ . zur wachsähnlichen, etwas krystallinischen Masse schmelzen. Durch Destillation oder Erhitzen mit Salpetersäure wird sie in Margarinsäure verwandelt. Zur Lichtmasse (künstliche Wachslichter) brauchbar stellt man sie aus Thiertalg ebenso wie die Palmitinsäure dar.

Arachinsäure,  $\text{H C}^{40} \text{H}^{78} \text{O}^3$ , in den Wurzelknollen der *Arachis hypogaea* (Erdnüssen), krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei  $+ 75^{\circ} \text{C}$ . zur krystallinisch-strahligen Masse.

Behensäure,  $\text{H C}^{44} \text{H}^{86} \text{O}^3$ , in den Früchten der *Guilandina Moringa* (Behennüssen), weisse, glänzende Nadeln, die bei  $+ 76^{\circ} \text{C}$ . schmelzen und als wachsartige krystallinische Masse erstarren.

Cerotinsäure,  $\text{H C}^{54} \text{H}^{106} \text{O}^3$ , ist der Hauptbestandtheil des Bienenwachses, bildet aus kochendem Alkohol sich abscheidend zarte krystallinische Flocken, die bei  $+ 79^{\circ} \text{C}$ . zu einer wachsähnlichen, etwas krystallinischen Masse schmelzen.

Melissinsäure,  $\text{H}^2\text{C}^{60}\text{H}^{118}\text{O}^3$ , entsteht aus Melissin (S. 379) durch Schmelzen mit Natronkalk, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei  $+88^\circ\text{C}$ .

#### 6. Die Säuren der Formel $\text{C}^{2n}\text{H}^{4n-4}\text{O}^8$ .

Die in diese Reihe gehörigen Säuren, welche sämmtlich 2 Mischungsgewichte basischen Wassers enthalten, schliessen sich den Säuren der vorigen Reihe von der Buttersäure bis zur Caprinsäure auf die Weise an, dass jede derselben aus ihrem entsprechenden Gliede in jener Reihe durch Abzug von 4 Mischungsgewichten Wasserstoff und Hinzufügen von 4 Mischungsgewichten Sauerstoff abgeleitet werden kann. In der That lassen sich auch diese Säuren aus den entsprechenden Gliedern der vorigen Reihe durch Behandlung mit Salpetersäure erzeugen. So weit man jetzt weiss, ist die niedrigste Substitution für  $n = 4$ , die höchste  $= 10$ .

Bernsteinsäure,  $\text{H}^2\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^6$ , ist im Bernstein enthalten, bildet sich aus apfelsaurem Kalk und Asparagin durch den Einfluss faulender Körper und entsteht bei der Behandlung der Fette und fetten Säuren, unter andern auch der Buttersäure durch Salpetersäure. Sie bildet farblose, zweigliedrige Säulen ohne Geruch und von schwach saurem Geschmacke, in kaltem Wasser schwer, in kochendem und Alkohol leicht auflöslich. Sie schmilzt bei  $+180^\circ\text{C}$ . und siedet bei  $+235^\circ\text{C}$ .; durch rasche Sublimation (bei Entfernung des Wassers) kann sie als Anhydrid gewonnen werden, das bei  $+145^\circ\text{C}$ . schmilzt, bei  $+250^\circ\text{C}$ . kocht, schwerer auflöslich als das Hydrat ist, das basische Wasser aber allmählig wieder aus der Luft aufnimmt. Mit den Basen bildet sie neutrale und saure Salze; die alkalischen Salze sind löslich, die übrigen schwer- oder unlöslich. Neutrale Eisenoxydsalze werden durch bernsteinsaures Alkali zimmtfarben gefärbt; mit Ammoniak übergossen schrumpft der Niederschlag zusammen, wird dunkler und hinterlässt ein überbasisch bernsteinsaures Eisenoxyd.

Lipinsäure (Pyroweinsäure),  $\text{H}^2\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^6$ , entsteht durch die trockene Destillation der Weinsäure und bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäuren, zumal Oelsäure. Sie bildet farblose, zweigliedrige Säulen, die bei  $+100^\circ\text{C}$ . schmelzen und bei  $+190^\circ\text{C}$ . sieden, in Wasser ziemlich leicht, noch leichter aber in Alkohol und Aether löslich sind. Mit Phosphorsäurehydrat destillirt liefern sie das Anhydrid in Gestalt eines farblosen, bei  $+230^\circ\text{C}$ . siedenden, in Wasser untersinkenden, nicht sauer reagirenden Oels; durch längere Berührung mit Wasser entsteht daraus wieder das sauer reagirende Hydrat. Die Salze der Lipinsäure sind entweder neutral oder basisch, und fast alle löslich und krystallisirbar.

Adipinsäure,  $\text{H}^2\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^6$ , bildet sich bei der Oxydation der Fette (Oelsäure) durch Salpetersäure, krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei  $+134^\circ\text{C}$ . schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren und in Wasser, Alkohol und Aether leicht auflöslich sind.

Pimelinsäure,  $\text{H}^2\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^6$ , entsteht wie vorige, krystallisirt in weissen Körnern, schmilzt bei  $+114^\circ\text{C}$ . ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem, Alkohol und Aether leicht löslich.

Korksäure,  $\text{H}^2\text{C}^{16}\text{H}^{24}\text{O}^6$ , entsteht bei der Oxydation von Kork und Fettsäuren mit Salpetersäure, scheidet sich als weisses, krystallinisches Pulver aus, das getrocknet ein mattes, kreideartiges Ansehen hat und sehr locker ist,

bei  $+ 125^{\circ}$  C. schmilzt und in höherer Temperatur überdestillirt. Ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in kochendem, in Alkohol und Aether.

Sebensäure,  $\text{H}^2\text{C}^{20}\text{H}^{32}\text{O}^6$ , entsteht durch die trockene Destillation der Oelsäure und aller ölsäurehaltigen Fette, durch Schmelzen von Ricinusöl mit Kalihydrat und bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Rautenöl. Sie bildet glänzende, weisse, platte Nadeln, die sehr locker sind, schwach sauer reagiren, bei  $+ 127^{\circ}$  C. schmelzen, in höherer Temperatur mit einem im Schlunde Kratzen erregenden Dampfe sublimiren, in kaltem Wasser schwer und in kochendem, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Mit Basen giebt sie neutrale Salze, von denen die alkalischen leicht, die übrigen schwer- oder unlöslich sind.

#### 7. Die übrigen Fettsäuren.

Angelikasäure,  $\text{H}^2\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^3$ , ist in der Wurzel von Angelica Archangelica und officinalis enthalten und entsteht durch Einwirkung von Kali auf Römisch-Camillenöl (s. S. 388). Sie bildet farblose, aromatisch riechende Krystalle, die sauer reagiren, bei  $+ 45^{\circ}$  C. schmelzen und bei  $+ 190^{\circ}$  sieden, in kaltem Wasser schwer, in kochendem besser, in Alkohol und Aether am leichtesten löslich sind, durch Schmelzen mit Kalihydrat in Essig- und Propionsäure zerfallen und mit Basen Salze geben, die meist in Wasser und Alkohol löslich sind.

Camphersäure,  $\text{H}^2\text{C}^{20}\text{H}^{28}\text{O}^6$  (also polymerisch mit voriger), durch Behandlung des Japancamphers mit Salpetersäure entehend (S. 390), krystallisirt in feinen, weissen, geruchlosen Blättchen von schwachsaurem Geschmacke, ist schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, am besten in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei  $+ 63^{\circ}$  C. und sublimirt unter Wasserverlust in höherer Temperatur in zweigliedrigen Krystallen als Anhydrid, das schwer schmelzbar, in Wasser kaum löslich ist, durch langes Kochen damit aber wieder zu Hydrat wird.

Campholsäure,  $\text{H}^2\text{C}^{20}\text{H}^{34}\text{O}^3$ , durch Einwirkung der Campherdämpfe auf erhitzten Kalikalk erhalten (S. 390), bildet weisse Krystalle, die aromatisch riechen, bei  $+ 80^{\circ}$  C. schmelzen, bei  $+ 250^{\circ}$  C. sieden, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind.

Oelsäure,  $\text{H}^2\text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{O}^3$ , ist in den meisten festen und flüssigen, nicht trocknenden Fetten des Pflanzen- und Thierreichs enthalten, bildet unter  $0^{\circ}$  C. farblose Blättchen, die bei  $+ 14^{\circ}$  C. zur farblosen, öartigen Masse schmelzen, schnell aus der Luft und zumal in höherer Temperatur Sauerstoff absorbiren unter Bildung von Kohlensäure, und dann eine bräunliche, sauer reagirende Flüssigkeit darstellen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Durch Destillation wird sie zersetzt und liefert theils flüchtige Säuren aus der Reihe 5, theils Sebensäure. Durch sehr wenig salpetrige Säure erstarrt sie zu isomerer Elaidinsäure, die aus alkoholischer Lösung in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt und bei  $+ 45^{\circ}$  C. schmilzt. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sowohl die Oelsäure als die Elaidinsäure unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Eleinsäure,  $\text{H}^2\text{C}^{32}\text{H}^{60}\text{O}^3$ , die krystallinisch und bei  $+ 62^{\circ}$  C. schmelzbar ist. Durch kochende Salpetersäure giebt die Oelsäure eine grosse Anzahl flüchtiger Säuren

aus den Reihen 5 und 6. Ihre alkalischen Salze, welche den Charakter der Seifen haben, sind in Wasser und Alkohol löslich, die übrigen unlöslich; das Bleisalz ist in Aether löslich. Man stellt sie aus Mandelöl durch Verseifen mit Kali, Zersetzen der Seife mit Bleizuckerlösung, Ausziehen des ölsauren Bleioxyduls durch Aether, Verdunsten des letztern und Zersetzen durch Salzsäure dar. Durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Chlorbaryum erhält man ölsauren Baryt, den man aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und dann durch Weinsäure die Oelsäure abscheidet.

Oleinsäure ist ein Bestandtheil der trocknenden Pflanzenfette, flüssig, aber durch Sauerstoffabsorption so veränderlich, dass man bis jetzt ihre Mischung nicht mit Sicherheit erforschen konnte. Sie unterscheidet sich von der vorigen hauptsächlich dadurch, dass sie durch salpetrige Säure nicht erstarrt und bei der trockenen Destillation keine Sebinsäure giebt. Ihre Salze ähneln im Allgemeinen denen der vorigen, auch das oleinsäure Bleioxydul zeichnet sich durch seine Löslichkeit in Aether aus.

Ricinölsäure,  $\dot{H}C^{36}H^{66}O^5$ , ist im Ricinusöl enthalten, ein farbloses, unter  $0^{\circ}C$ . erstarrendes Oel, das in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar ist und durch wenig salpetrige Säure zu isomerischer, krystallinischer, bei  $+50^{\circ}C$ . schmelzbarer Palminsäure geht.

Döglingsäure,  $\dot{H}C^{38}H^{70}O^3$ , im Döglingthran von den Färbern, farblos, krystallinisch, bei  $+16^{\circ}C$ . schmelzbar, im Uebrigen der Oelsäure ähnlich.

Rapsölsäure,  $\dot{H}C^{40}H^{74}O^3$ , ist im Raps- und Senföl enthalten, farbloses Oel, das in niedriger Temperatur nicht erstarrt, durch salpetrige Säure aber sich verdickt und bei der Destillation keine Sebinsäure giebt.

Erucasäure,  $\dot{H}C^{44}H^{82}O^3$ , bildet auch einen Bestandtheil des Raps- und Senföls; sie krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei  $+34^{\circ}C$ . schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und noch leichter in Aether löslich sind, und durch höhere Temperatur zersetzt werden.

Lithofellinsäure,  $\dot{H}C^{40}H^{70}O^7$ , ist der Hauptbestandtheil einer Art grünlicher, schmelzbarer orientalischer Bezoare, die sich wahrscheinlich aus Gallenbestandtheilen gebildet haben, da sie mit Schwefelsäure und Zucker die Gallenreaction liefern. Die Lithofellinsäure krystallisirt in kleinen, farblosen Säulchen, schmilzt bei  $+204^{\circ}C$ . zur amorphen, harzähnlichen Masse und lässt sich in einem Luftstrome sublimiren; in Wasser ist sie unlöslich, aber löslich in Alkohol; mit den Alkalien erzeugt sie lösliche, mit den übrigen Basen unlösliche Salze. Sie stellt sich zwischen die Fettsäuren und Harze.

## X. Die amidähnlichen Verbindungen.

Die Ammoniumoxydsalze der organischen Säuren können durch gewisse Behandlung eine Veränderung erleiden, welche in ähnlicher Weise auch durch die Einwirkung des Ammoniaks auf andere Verbindungen der organischen Säuren hervorgerufen wird, und die darin besteht, dass die Elemente des Wassers aus Säure und Ammoniumoxyd heraustreten und dadurch einen Körper hinterlassen, der fähig ist unter bestimmten Bedingungen das Verlorene wieder aufzunehmen und zu der Mischung eines Ammoniumoxydsalzes wieder



zurückzukehren. Die auf diese Weise entstehenden Körper nennt man Amide, Amidsäuren, Nitrile und Imide.

Amide sind Verbindungen, die durch Austreten der Elemente von zwei Mischungsgewichten Wasser aus einem neutralen Ammoniumoxydsalze entstehen, wobei das Ammoniumoxyd 4 Mischungsgewichte Wasserstoff und 1 Mischungsgewicht Sauerstoff, die organische Säure aber 1 Mischungsgewicht Sauerstoff hergiebt. Da in diesen Verbindungen als Rest des Ammoniumoxyds  $\text{NH}^2 = \text{Amid}$  (S. 75) zurückbleibt, so hat man hiernach diese ganze Klasse von Verbindungen mit dem Namen der Amide belegt.

Amidsäuren entstehen durch dieselbe Veränderung zweifach-saurer Ammoniumoxydsalze. Da aber hierbei der zur Erzeugung von 2 Mischungsgewichten Wasser erforderliche Wasserstoff und Sauerstoff vom Ammoniumoxyd und nur einem der beiden Säuremischungsgewichte hergegeben wird, das andere aber unverändert bleibt, so kann man diese Verbindungen auch als mit Amid gepaarte organische Säuren betrachten, was auch ihrem chemischen Charakter entspricht.

Nitrile nennt man neutrale Ammoniumoxydsalze, welche die Elemente von 4 Mischungsgewichten Wasser und zwar 8 Mischungsgewichten Wasserstoff und 1 Sauerstoff des Ammoniumoxyds und 3 Sauerstoff der Säure verloren haben. Es sind also in ihnen nur 2 Mischungsgewichte Stickstoff des Ammoniumoxyds (daher ihr Name Nitrile), und, wenn die organische Säure nur 3 Mischungsgewichte Sauerstoff enthielt, das Radical der Säure zurückgeblieben, so dass sie als Stickstoffverbindungen der organischen Radicale betrachtet werden können. Sie lassen sich indessen auch als Cyanverbindungen von Kohlenwasserstoffen ansehen, indem man sich 2 Mischungsgewichte Kohlenstoff des Radicals mit den 2 Mischungsgewichten Stickstoff zu Cyan verbunden denkt, wofür sowohl die Entstehung derselben aus Cyan und Kohlenwasserstoffen, als ihre Zersetzung in diese Stoffe spricht.

Imide entstehen durch Verlust der Elemente von 4 Mischungsgewichten Wasser aus zweifach-saurer Ammoniumoxydsalzen und würden sich analog den Amidsäuren als gepaarte Nitrilverbindungen der organischen Säuren ansehen lassen, wenn nicht die Analogie mit andern organischen, dem Ammonium in der Mischung entsprechenden Basen ausdrücklich verlangte, darin die Verbindung  $\text{NH} = \text{Imid}$  (S. 75), wonach die ganze Klasse benannt ist, anzunehmen.

1. Die Amide, welche hier betrachtet werden, sind Körper indifferent oder schwach saurer Natur und nicht nur auf die organische Chemie beschränkt, sondern kommen auch, wie das Seite 144 genannte Cyanamid und die S. 280 und 81 angeführten Quecksilberverbindungen beweisen, unter den anorganischen Verbindungen vor. Andere den Amidin in der Mischung correspondirende Verbindungen, wie das S. 279 erwähnte Quecksilberoxyamid und die später zu beschreibenden sogenannten Amidbasen, sind entschieden basische Körper, was von dem chemischen Charakter der darin enthaltenen Radicale abhängig ist.

Die Entstehungsweise der Amide ist eine sehr mannigfaltige; die meisten erzeugen sich bei dauernder Einwirkung von Ammoniak auf die zusammengesetzten Aetherarten (Verbindungen des Aethers mit der Säure); oder durch Erhitzen von Ammoniaksalzen; oder durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindungen der Radicale; am seltensten durch directe Behandlung der Anhydride mit Ammoniak.

Die Zurückverwandlung der Amide in Säuren und Ammoniak erfolgt entweder schon beim blossen Kochen mit Wasser unter Bildung von Ammoniak-salz, oder mit Alkalien oder verdünnten Säuren unter Austreibung oder Bindung des Ammoniaks, oder durch salpetrige Säure (aus Stärke oder arseniger Säure und Salpetersäure bereitet) unter Zerstörung des Ammoniaks und Entwicklung von Stickstoffgas.

a. Amide einbasischer Säuren. Bei ihrer Entstehung aus Ammoniumoxydsalzen werden 2 Mischungsgewichte Wasser ausgeschieden; bei ihrer Zurückverwandlung in jene Salze assimiliren sie daher die Elemente von 1 Mischungsgewicht und binden überdies 1 Mischungsgewicht Wasser.

Carbamid,  $N^2 H^4 \overset{\curvearrowright}{C} O$ , ist ein anorganisches Amid, das durch Zusammenbringen von Ammoniakgas und chlorkohlensaurem Gas (S. 128) mit Salmiak, von dem es sich nicht trennen lässt, gemengt entsteht. Es ist weiss, geruchlos, sublimirbar, neutral reagirend, an der Luft zerfliesslich und sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Die wässrige Auflösung wird von Barytsalzen nicht gefällt, auch von schwächeren Säuren nicht zersetzt, mit starken Säuren entwickelt sie Kohlensäure. Das Carbamid ist polymetamerisch mit dem Harnstoff.

Oxamid,  $N^2 H^4 \overset{\curvearrowright}{C} O^2$ , entsteht durch Erhitzen von oxalsurem Ammoniak und besser durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther; es ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser unlöslich ist, auch beim Kochen mit Wasser sich nicht verändert, aber mit verdünnten Säuren und Alkalien in der Wärme Oxalsäure und Ammoniak giebt, sich auch in verschlossenen Gefässen mit Wasser bis zu  $+ 200^{\circ} C.$  erhitzt, in oxalsaures Ammoniak umsetzt. In einem Luftstrome lässt es sich sublimiren, zersetzt sich aber bei der Destillation oder beim Durchleiten des Dampfes durch eine glühende Röhre in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak und Harnstoff.

Fumaramid,  $N^2 H^4 \overset{\curvearrowright}{C}^4 H^2 O^2$ , entsteht durch Einwirkung des Ammoniaks auf Fumaräther und krystallisirt in farblosen Schuppen, die in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, in kochendem Wasser löslich sind.

Acetamid,  $N^2 H^4 \overset{\curvearrowright}{C}^4 H^6 O^2$ , bei längerer Berührung von Ammoniak mit Essigäther entstehend, ist ein weisses, krystallinisches, schmelzbares und flüchtiges Pulver.

Butyramid,  $N^2 H^4 \overset{\curvearrowright}{C}^8 H^{14} O^2$ , erzeugt sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf Butteräther, bildet farblose, perlmutterglänzende Tafeln von süsslich-bitterem Geschmacke, schmilzt bei  $+ 115^{\circ} C.$  und ist flüchtig, löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Valeramid,  $N^2 H^4 \overset{\curvearrowright}{C}^{10} H^{18} O^2$ , bildet sich bei dauernder Einwirkung von Ammoniak auf Valerianäther, krystallisirt in glänzenden, dünnen Blättern, die über  $+ 100^{\circ} C.$  schmelzen, dann sublimiren und sich leicht in Wasser lösen.

Benzamid,  $N^2 H^4 \overset{\curvearrowright}{C}^{14} H^{10} O^2$ , entsteht bei Einwirkung von Ammoniakgas auf erhitzte wasserfreie Benzoësäure oder Chlorbenzoyl, bei längerer Berührung von Ammoniak und Benzoëäther und beim Kochen von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und Wasser; es krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, die schmelzbar, sublimirbar und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht auflöslich sind.

Nitrobenzamid,  $N^2 H^4 C^{14} H^8 N^2 O^6$ , entsteht durch Erhitzen von Nitrobenzoësaurem Ammoniak oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzoëäther, und bildet gelbe Nadeln, die schmelzbar sind und sich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht lösen.

Spiramid,  $N^2 H^4 C^{14} H^{10} O^4$ , erzeugt sich durch Erhitzen von spirasäurem Ammoniak oder durch Einwirkung von Ammoniak auf spirasäuren Methyläther, und bildet blaugelbe Krystalle, die schmelzbar und sublimirbar sind, sich in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter lösen und gegen Basen wie eine schwache Säure verhalten.

Margaramid,  $N^2 H^4 C^{34} H^{66} O^2$ , entsteht beim Auflösen von margarsäurem Lipyloxyd (Margarin) in erwärmtem mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol, und krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei  $+ 60^\circ$  C. schmelzen und in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind.

b. Amide zweibasischer Säuren. Bei ihrer Entstehung aus Ammoniumoxydsalzen werden 4 Mischungsgewichte Wasser ausgeschieden und also bei ihrer Verwandlung in Ammoniumoxydsalze die Elemente von 2 Mischungsgewichten Wasser aufgenommen und überdies noch 2 Mischungsgewichte gebunden.

Succinamid,  $2N^2 H^4 C^8 H^8 O^4$ , aus Bernsteinäther und Ammoniak entstehend, bildet feine, weisse, schmelzbare Krystallnadeln, die in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht, in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Asparagin,  $2N^2 H^4 C^8 H^8 O^6$ , ist im Saft der Spargel und Kartoffeln, der jungen Wicken-, Erbsen-, Bohnen- und Linsenpflanzen, in der Süßholz- und Eibischwurzel enthalten, aus denen es durch Abdampfen des Saftes oder Wassereextracts zur Syrupsdicke und Auskrystallisiren an kühlem Orte gewonnen werden kann. Es bildet mit  $2\frac{1}{2}H$  farblose, zweigliedrige Krystalle von fadem Geschmack, die in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem leicht, in Alkohol und Aether unlöslich sind, bei  $+ 120^\circ$  das Krystallwasser verlieren, mit Basen, z. B. Kupferoxyd, sich als  $C^8 H^{14} N^4 O^5$  verbinden, beim Abscheiden derselben aber wieder als wasserhaltiges Asparagin krystallisiren. Mit Wasser über  $+ 100^\circ$  C. erhitzt verwandelt es sich in asparaginsäures Ammoniak, durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird es ebenfalls in Asparaginsäure und Ammoniak zersetzt. Aber durch salpetrige Säure geht es in Apfelsäure unter Entwicklung von Stickstoffgas über, wodurch es sich als das Amid der Apfelsäure erweist. Unter dem Einflusse faulender Körper verwandelt es sich zuerst in asparaginsäures, dann in bernsteinsäures Ammoniak, wie auch unter denselben Bedingungen die Apfelsäure sich in Bernsteinäure umsetzt (s. S. 415).

Lactamid,  $2N^2 H^4 C^{12} H^{20} O^8$ , bildet sich beim Zusammenbringen von Lactid (S. 419) und Ammoniak und krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol löslichen Säulchen.

c. Hydramide entstehen aus neutralen Körpern, von denen 3 Mischungsgewichte mit 2 Mischungsgewichten Ammoniak unter Austritt von 6 Mischungsgewichten Wasser sich vereinigen. Durch Aufnahme von dieser Wassermenge können sie wieder in die neutralen Stoffe und Ammoniak übergehen.

Hydrobenzamid,  $2N^2 H^4 C^{42} H^{28}$ , bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl (S. 388), krystallisirt in farb-, geruch- und geschmacklosen Achtfächern, die bei  $+ 110^\circ$  C. schmelzen, in Wasser

unlöslich, in Alkohol löslich sind, durch Säuren in Ammoniak und Bittermandelöl zerfallen, durch Kochen mit Kalilauge aber in die metamerische Basis Amarin verwandelt werden.

Hydrofurfuramid (Stickstofffurfuröl, S. 389),  $2N^2 H^4 C^{30} H^{16} O^6$ , erzeugt sich beim Zusammenbringen von Ammoniak und Furfuröl, krystallisirt in farblosen Krystallen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, durch Erhitzen mit verdünnten Säuren Ammoniak und Furfuröl, durch Kochen mit Kalilauge aber die metamerische Basis Furfurin geben.

## 2. Die Amidsäuren.

Oxaminsäure,  $N^2 H^4 C^2 O^2 + \dot{H} C^2 O^3$ , entsteht durch vorsichtiges Erhitzen des zweifach-oxalsauren Ammoniaks vor der eintretenden Ammoniakentwicklung und bildet ein weisses, krystallinisches, sauer reagirendes Pulver, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich mit Basen unter Abscheidung des basischen Mischungsgewichts Wassers verbinden lässt, beim Kochen mit Wasser aber wieder zweifach-oxalsaures Ammoniak giebt.

Asparaginsäure,  $\dot{H}, N^2 H^4 C^8 H^8 O^7$ , erzeugt sich, wie S. 442 angegeben, aus dem Asparagin und krystallisirt in perlmutterglänzenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich sind, durch Erhitzen zersetzt werden und unter Verlust des basischen Wassers sich mit Basen verbinden lassen. Durch Kochen mit Wasser, durch Säuren und Alkalien wird sie nicht verändert, durch salpetrige Säure aber in Apfelsäure und Stickstoffgas zersetzt, wesshalb sie auch als Amidsäure der Apfelsäure betrachtet werden kann.

Phthalaminsäure,  $\dot{H}, N^2 H^4 C^{16} H^8 O^5$ , durch Erhitzen von phthalaminsaurem Ammoniak (S. 386) unter Ammoniakverlust entstanden, ist eine weisse nichtflüchtige, in Wasser unlösliche Masse, die beim anhaltenden Kochen mit Wasser saures phthalsaures Ammoniak giebt.

Camphaminsäure,  $\dot{H}, N^2 H^4 C^{20} H^{28} O^5$ , erhält man als Ammoniak-salz durch Auflösen wasserfreier Camphersäure in Alkohol und Sättigen mit Ammoniakgas; durch Salzsäure daraus abgeschieden krystallisirt sie in farblosen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Krystallen.

Hippursäure,  $N^2 H^4 C^{18} H^{14} O^6 (= \dot{H} C^{18} H^{16} N^2 O^5)$ , findet sich an Alkali gebunden in ansehnlicher Menge im Harn pflanzenfressender Thiere, in geringer auch im Menschenharn und zeigt sich in demselben nach dem Genusse von Benzoësäure, Bittermandelöl oder Zimmtsäure. Man stellt sie aus Pferde- oder Kuhharn durch starkes Eindampfen, Versetzen mit Salzsäure nach völligem Erkalten, Behandeln der sich ausscheidenden gefärbten Säure mit Chlorwasser und Umkrystallisiren dar. Sie bildet farblose, wenig schmeckende Säulen, die in kaltem Wasser und Aether sehr schwer löslich, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich sind und sich mit Basen unter Verlust von  $\dot{H}$  verbinden, das beim Abscheiden derselben wieder aufgenommen wird. Leitet man durch eine Lösung von Hippursäure in Salpetersäure längere Zeit Stickstoffoxydgas, so zersetzt sie sich in Benzoglycinsäure,  $\dot{H} C^{18} H^{14} O^7$ , und Stickstoffgas, die Benzoglycinsäure giebt aber beim Kochen mit verdünnten Säuren Benzoësäure und Glycinsäure,  $2\dot{H} C^{18} H^{14} O^7 + 4\dot{H} = 2\dot{H} C^{14} H^{10} O^3 + \dot{H}^2 C^8 H^{12} O^{10}$ ; daraus erklären sich die Zersetzungen, welche die Hippursäure erleidet. Bis über ihren Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sie sich und giebt Benzoësäure und

Benzonitril; mit verdünnten Säuren oder Alkalien gekocht zerlegt sie sich in Benzoëssäure und Glycin,  $\dot{\text{H}}\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^5 = \dot{\text{H}}\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^3 + \text{C}^4\text{H}^{10}\text{N}^2\text{O}^2$ ; beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Benzoëssäure, Kohlensäure und Ammoniak,  $\dot{\text{H}}\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^5 + 6\text{O} = \dot{\text{H}}\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^3 + 4\dot{\text{C}} + \text{N}^2\text{H}^3$ ; beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser aber in Benzamid, Kohlensäure und Wasser,  $\dot{\text{H}}\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^5 + 6\text{O} = \text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{N}^2\text{O}^2 + 4\dot{\text{C}} + 2\dot{\text{H}}$ . Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt die Hippursäure in Nitrohippursäure,  $\dot{\text{H}}\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{N}^4\text{O}^9$ , welche krystallisirbar, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und nach dem Genusse von Nitrobenzoëssäure (S. 422) im Harn vorkommt. — Die Benzoglycinsäure,  $\dot{\text{H}}\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^7$ , krystallisirt in farblosen Säulchen, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Glycinsäure,  $\dot{\text{H}}^2\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^{10}$ , die auch aus Glycin durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht, ist ein stark saurer, in Wasser und Alkohol löslicher Syrup, der mit Basen (Zinkoxyd) krystallisirbare Salze giebt.

Die S. 422 angeführte Benzaminsäure, welche aus Nitrobenzoëssäure durch Schwefelwasserstoff entsteht, ist, wie alle auf ähnliche Weise aus Nitrosäuren entstehenden Verbindungen, keine Amidsäure, sondern ein Substitutionsproduct, in welchem  $\text{N}^2\text{H}^2$  an die Stelle von  $\ddot{\text{N}}$  getreten ist.

3. Die Nitrile entstehen am gewöhnlichsten aus Ammoniaksalzen oder Amidn durch Erhitzen für sich oder mit wasserfreier Phosphorsäure; bisweilen erzeugen sie sich auch bei der Destillation von Protein- und Leimsubstanzen mit zweifach-chromsäurem Kali und Schwefelsäure oder von Cyankalium mit Aetherschwefelsäuren. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien geben sie unter Wasseraufnahme wieder Ammoniak und eine Säure, durch Erhitzen mit Kalium Cyankalium und einen Kohlenwasserstoff, wesshalb sie auch als Cyanverbindungen dieser Kohlenwasserstoffe angesehen werden können. Bisweilen vereinigen sie sich mit Schwefelwasserstoff zu amidartigen Verbindungen, in denen der Schwefel den Sauerstoffgehalt des entsprechenden Amids vertritt.

Formonitril,  $\text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2$ , ist Cyanwasserstoff, über dessen Beziehungen zur Ameisensäure vergl. auch S. 143. Ameisensaures Ammoniumoxyd giebt bei trockener Destillation Wasser und Cyanwasserstoff;  $\text{N}^2\text{H}^4\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^3 = 4\dot{\text{H}} + \text{H}^2\text{N}^2$ .

Acetonitril,  $\text{C}^4\text{H}^6\text{N}^2$ , entsteht durch Erhitzen von essigsäurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure und von Cyankalium mit schwefelsäurem Methoxyd, ist daher Cyanmethyl. Es ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, die bei  $+77^\circ\text{C}$ . siedet und sich mit Wasser mischen lässt.

Propionitril,  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{N}^2$ , entweder durch Erhitzen von propionsäurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure, oder von Cyankalium mit ätherschwefelsäurem Kali dargestellt, daher identisch mit Cyanäthyl, ist eine farblose Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,787, die knoblauchähnlich riecht, giftig ist, bei  $+82^\circ\text{C}$ . siedet und mit Wasser sich nicht mischen lässt.

Butyronitril,  $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{N}^2$ , aus Butyramid mit wasserfreier Phosphorsäure bereitet, ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom spe-

cifischen Gewicht 0,795, die bei  $+ 118^{\circ}$  C. siedet und sich nicht mit Wasser, aber mit Alkohol und Aether mischen lässt.

Valeronitril,  $C^{10} H^{18} N^2$ , entsteht aus valeriansaurem Ammoniak durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure, und bildet sich auch bei der Oxydation der Proteinstoffe, des Leims und Leucins durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure; es ist dem vorigen ähnlich, von eigenthümlichem Geruche, hat das specifische Gewicht 0,81 und siedet bei  $+ 125^{\circ}$  C.

Capronitril,  $C^{12} H^{22} N^2$ , bildet sich beim Erhitzen von capronsaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure, und von Cyankalium mit amyloxydschwefelsaurem Kali, also gleich mit Cyanamyl, ist eine leichte, farblose, widrig riechende und bei  $+ 146^{\circ}$  C. siedende Flüssigkeit, mit Wasser nicht mischbar.

Benzonitril,  $C^{14} H^{10} N^2$ , durch trockene Destillation des benzoësauren Ammoniaks und der Hippursäure entstehend, ist eine farblose, bittermandelölähnlich riechende Flüssigkeit von 1,007 spec. Gewicht, bei  $+ 191^{\circ}$  C. siedend, mit Alkohol und Aether mischbar, aber nicht mit Wasser, verwandelt sich bei  $+ 150^{\circ}$  C. mit Wasser in Benzamid und giebt mit Schwefelwasserstoff schwefelgelbe Nadeln von Sulfobenzamid,  $C^{14} H^{14} N^2 S^2 = N^2 H^4 \cdot C^{14} H^{10} S^2$ .

Nitrobenzonitril,  $C^{14} H^8 O^4 N^4$ , krystallisirt in farblosen Nadeln und entsteht aus Benzonitril durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure.

4. Die Imide, welche zum Theil durch Erhitzen von sauren Ammoniaksalzen oder auch auf andere Weise entstehen, und bisweilen den Charakter schwacher Säuren haben, verwandeln sich in der Regel unter Aufnahme von 4 Mischungsgewichten Wasser in Gegenwart von Säuren oder Basen in Ammoniak und gewöhnlich doppelt so viel Säure, als zur Sättigung desselben erforderlich ist.

Benzimid,  $N^2 H^2 \cdot C^{28} H^{20} O^4$ , setzt sich allmählig von selbst aus Bittermandelwasser (Bittermandelöl und Blausäure enthaltend) ab, vergl. S. 388; es krystallisirt in farblosen Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, bei  $+ 167^{\circ}$  C. schmelzbar, sublimirbar sind und mit rauchender Schwefelsäure eine dunkelblaue Flüssigkeit geben. In Berührung mit alkoholischer Kalilösung wird es Benzoëssäure und Ammoniak;  $N^2 H^2 \cdot C^{28} H^{20} O^4 + 4\dot{H} = \dot{H} C^{14} H^{10} O^3 + N\dot{H}^4 C^{14} H^{10} O^3$ .

Spirimid,  $2N^2 H^2 \cdot C^{42} H^{32} O^6$ , erzeugt sich bei Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf eine Lösung von spiriger Säure in Alkohol und krystallisirt in gelben Krystallen, die in Wasser unlöslich und in Alkohol schwer löslich sind. Säuren und Alkalien geben beim Erhitzen damit spirige Säure und Ammoniak;  $2N^2 H^2 \cdot C^{42} H^{32} O^6 + 5\dot{H} = 2N\dot{H}^4 + 3C^{14} H^{10} O^3$ .

Succinimid,  $N^2 H^2 \cdot C^8 H^8 O^4$ , entsteht durch Erhitzen von bernsteinsaurem Ammoniak oder von Bernsteinsäureanhydrid in Ammoniakgas, und bildet farblose Nadeln, die schmelzbar, sublimirbar, in Wasser leicht löslich sind, und sich gegen Basen wie eine schwache Säure verhalten.

Phthalimid,  $N^2 H^2 \cdot C^{16} H^8 O^4$ , dessen Bildung S. 386 angegeben, und das auch durch Erhitzung der Phthalaminsäure entsteht, krystallisirt in glänzenden, geruch- und geschmacklosen, leicht schmelz- und sublimirbaren Blättchen, die in kaltem Wasser wenig, besser in kochendem und noch leichter in Alkohol löslich sind.

Camphimid,  $N^2 H^2 \cdot C^{20} H^{28} O^4$ , entsteht durch Erhitzen der Camphaminsäure und bildet farblose, schmelzbare und sublimirbare Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich sind.

## XI. Die Alkohole.

Man nennt Alkohole nach Analogie des Weinalkohols eine Reihe homologer organischer Verbindungen, die durch Abgabe von 4 Mischungsgewichten Wasserstoff und Aufnahme von 2 Mischungsgewichten Sauerstoff sich in eine organische Säure verwandeln, und die Hydrate organischer Oxyde (der Aether) sind, welche, durch Säuren daraus abgeschieden, eigenthümliche gepaarte Verbindungen, die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten, liefern. Häufig findet bei dem Uebergange der Alkohole zu organischen Säuren zuerst eine Abscheidung von 4 Mischungsgewichten Wasserstoff statt, wodurch alsdann Aldehyde (S. 431) gebildet werden, die sich weiter durch Aufnahme von 2 Mischungsgewichten Sauerstoff in organische Säuren umändern.

Am ausgezeichnetsten ist die Reihe der Alkohole, welche der Reihe der organischen Säuren von der Formel  $C^{2n} H^{4n} O^4$  (S. 427) entspricht. Man kennt bis jetzt davon

- |   |                    |
|---|--------------------|
| 1. den Holzalkohol, welcher durch Oxydation liefert | die Ameisensäure,  |
| 2. den Weinalkohol, . . . . .                       | die Essigsäure,    |
| 3. den Propionalkohol, . . . . .                    | die Propionsäure,  |
| 4. den Butylalkohol, . . . . .                      | die Buttersäure,   |
| 5. den Amylalkohol, . . . . .                       | die Valeriansäure, |
| 6. den Capronalkohol, . . . . .                     | die Capronsäure,   |
| 7. den Caprylalkohol, . . . . .                     | die Caprylsäure,   |
| 8. das Aethyl, . . . . .                            | die Palmitinsäure, |
| 9. das Cerotin, . . . . .                           | die Cerotinsäure,  |
| 10. das Melissin, . . . . .                         | die Melissinsäure. |

Ausserdem kennt man aus der Benzoëreihe

- |  |                  |
|--|------------------|
| 11. den Benzoëalkohol, welcher durch Oxydation liefert | die Benzoësäure, |
| 12. das Styron . . . . .                               | die Zimmtsäure.  |

Ueberdies kann man noch das Glycerin hierher rechnen, das in manchen seiner chemischen Verhältnisse die Alkohole nachahmt.

Am längsten bekannt und am wichtigsten unter den Alkoholen sowohl wegen seiner Zersetzungsproducte, als auch wegen der Vergleichung dieser mit denen der übrigen Alkohole ist der Weinalkohol, der auch zuerst betrachtet werden soll.

### 1. Der Weinalkohol.

Der Weinalkohol entsteht allein aus dem Zucker durch den Process der Weingährung, dessen Bedingungen und Verlauf schon S. 369 und folgende angegeben worden ist. Der durch die Destillation von Kartoffel-, Getreidemaische oder gegohrenen Treestern gewonnene rohe Spiritus wird zuerst von dem Gehalte an Fuselölen befreit, was bei den verschiedenen Spiritussorten am vollständigsten durch eine recht lockere Holzkohle (durch trockene Destillation bereitete Linden- oder Elsenkohle) bewerkstelligt werden kann. Zu diesem

Zwecke filtrirt man einmal den rohen Spiritus durch ein hohes Fass mit Kohle, dann bringt man auch ein Netz mit Kohle im Helm des Destillirapparats an, so dass die Dämpfe des Spiritus durch dasselbe streichen müssen. Um an Kohle zu sparen, setzt man dem rohen Kartoffel- und Kornspiritus auf der Blase gewöhnlich etwas concentrirte Natronlauge zu, und lässt die Dämpfe durch ein Kohlennetz gehen; Weinspiritus, der dadurch nicht völlig entfuselt werden kann, wird einige Zeit vor der Destillation mit einer sehr geringen Menge Chlorkalk versetzt, und dann der Destillation durch ein Kohlennetz unterworfen. Der gereinigte Spiritus darf beim Verreiben und Verdunsten auf der Hand keinen fremdartigen Geruch wahrnehmen lassen. Zuerst geht bei der Destillation der stärkste Spiritus über, den man bei etwa 90 Volumprocenten Alkohol und dem specifischen Gewichte 0,833 den höchst rectificirten Weingeist der Apotheken nennt; später kommt schwächerer Spiritus, bei 66 Volumprocent und dem specifischen Gewichte 0,9 rectificirter Weingeist genannt, und zuletzt noch wässrigerer und minder reiner. Aus dem höchst rectificirten Weingeist stellt man den wasserfreien oder absoluten Alkohol dar, dadurch, dass man denselben mit einer gleichen Menge entwässerten Chlorcalciums eine Zeit lang stehen lässt, und dann etwa das halbe Volum des Spiritus langsam davon abdestillirt. Den Rest gewinnt man wasserhaltig durch Abdestilliren nach dem Zusatz von Wasser. Wohlfeiler ist es, zum Entwässern des Weingeists gebrannten Kalk anzuwenden. Man lässt alsdann den höchst rectificirten Weingeist einige Tage mit dem Kalk ( $1\frac{1}{4}$  Pfund auf 1 Quart) bei etwa  $+40^{\circ}$  C. stehen, giebt die Masse auf die Blase und destillirt, um mitgerissenen Kalk zu beseitigen, durch ein Kohlennetz. Bei einem grösseren Kalkzusatz wird Alkohol zurückgehalten, der sich nur nach einem Wasserzusatz durch Destillation gewinnen lässt. Absoluter Alkohol darf weisses, wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd nicht bläuen, und bei langsamem Verdunsten keine weisse Kalkhaut hinterlassen.

Der Weinalkohol,  $C^4H^{12}O^2$ , ist eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit von angenehmem Geruche und brennendem Geschmacke, dem specifischen Gewichte 0,794 bei  $+15,5^{\circ}$  C., durch keine Temperaturerniedrigung erstarrend und bei  $+78^{\circ}$  C. siedend. Sein Dampf hat das specifische Gewicht 1,59, es sind also seine Bestandtheile auf 4 Volume verdichtet. Er lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit blassblauer Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Er wirkt in grösseren Mengen tödtlich, im verdünnten Zustande berauschend. Aus der Luft zieht er Wasser an und lässt sich unter Wärmeentwicklung mit Wasser mischen. Es findet hierbei eine Volumverminderung statt, die bei einem Gemische aus 1 Mischungsgewicht Alkohol und 6 Mischungsgewichten Wasser ihr Maximum erreicht; 54 Raumtheile Alkohol geben alsdann mit 49,8 Raumtheile Wasser (zusammen 103,8 Raumtheile) 100 Raumtheile wässrigen Alkohols. Der Weinalkohol verbindet sich mit gewissen Salzen, namentlich manchen Chlormetallen und salpetersauren Salzen, zu festen krystallisirbaren, durch Wasser zersetzlichen Verbindungen, sogenannten Alkoholaten, vereinigt sich auch mit starken Basen, z. B. Kalkerde, zu hydratähnlichen Verbindungen, die noch nicht bei  $+100^{\circ}$  C., wohl aber durch Wasser zerlegt werden. Der durch eine glühende Porzellanröhre geleitete Dampf des Weinalkohols zersetzt sich in brennbare Gase und Dämpfe, darunter Aldehyd und Naphthalin, mit Hinterlassung von Kohle. In Berührung mit Platinmohr und Luft giebt der Weinalkohol unter Erglühen des



erstern Essigsäurehydrat; ebenso verwandelt er sich im verdünnten Zustande in Gegenwart von Essigfermenten (freie Essigsäure enthaltenden organischen Körpern) in dasselbe (s. S. 429). Er erleidet ausserdem noch durch stärkere Säuren und Salzbildner mannigfache Veränderungen, die im Folgenden noch näher besprochen werden sollen. Durch diese Zersetzungen giebt er sich als das Hydrat des Aethyloxyds,  $C^4H^{10}O$ , zu erkennen, dessen Radical, das Aethyl-,  $C^2H^5$ , sich isolirt darstellen lässt, viele Verbindungen liefert, auch in zusammengesetzteren Radicalen und in einer gewissen Klasse von Basen als Vertreter des Wasserstoffs vorkommt.

Der Weinalkohol ist ein Bestandtheil der berauschenden Getränke und dient ausserdem als Brennmaterial und als Auflösungsmittel für viele anorganische und organische Körper.

Aethyloxyd (Aether),  $C^4H^{10}O$ , entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Weinsäure, Traubensäure, Zinnsuperchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid und andern ähnlichen Körpern in höherer Temperatur. Man stellt es gewöhnlich aus einem Gemische von 5 Theilen 85pctigen Weingeists und 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure dadurch dar, dass man jenes Gemische in einer Retorte in vollem Sieden (auf  $+140^{\circ}C$ .) erhält und dann allmählig so viel 85pctigen Weingeist nachfliessen lässt, dass die Temperatur und das Volum des Retorteninhalts constant bleibt. Durch Vermischung von starkem Weingeist und Schwefelsäurehydrat bildet sich nämlich in der Wärme Aethyloxydschwefelsäure, die sich bei  $+140^{\circ}C$ . in einer concentrirten Auflösung in Schwefelsäurehydrat und Aethyloxyd zersetzt; lässt man nun starken Weingeist zufließen, so zersetzen sich Schwefelsäurehydrat und Alkohol wieder in freier werdendes Wasser und Aetherschwefelsäure, letztere wieder in Aethyloxyd und Schwefelsäurehydrat und so fort, so dass durch dieselbe Menge Schwefelsäurehydrat jede beliebige Weingeistmenge in Aethyloxyd und Wasser zerlegt werden kann. Das Aethyloxyd destillirt mit dem Wasser über und bildet in der Vorlage zwei Schichten, wovon die obere Aethyloxyd, die untere aber Wasser ist. Lässt man zu viel Weingeist nachfliessen, so sinkt die Temperatur und es geht unveränderter Weingeist über, der sich mit dem Aethyloxyd mischt; wird zu wenig Weingeist hinzugebracht, so steigt die Temperatur und es erzeugen sich Zersetzungsproducte der Aethyloxydschwefelsäure, wohin namentlich schweflige Säure gehört, die sich in dem übergangenen Wasser auflöst. Der gewonnene rohe Aether, den man durch Abheben vom darunter befindlichen Wasser trennt, enthält daher gewöhnlich noch Alkohol, schweflige Säure und Wasser. Durch Schütteln mit dünner Kalkmilch entfernt man die erstern beiden, durch Rectification über gebrannten Kalk auch das Wasser.

Das Aethyloxyd ist sehr dünnflüssig, farblos, von durchdringendem Geruche und brennend süßlichem, nachher kühlendem Geschmacke, vom specifischen Gewichte 0,72 bei der Luftwärme, bei  $-31^{\circ}C$ . krystallinisch erstarrend, bei  $+35,5^{\circ}C$ . siedend; seine Dampfdichte ist 2,58 bei einer Verdichtung der Elemente zu 2 Volumen. Luft, die mit seinem Dampfe gemengt ist, beraubt den dieselbe Einathmenden des Bewusstseins und des Gefühls, verursacht bisweilen aber auch den Tod. Das Aethyloxyd ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure; mit seinem Dampfe gemengte Luft explodirt durch brennende Körper heftig. Mit Alkohol lässt es sich mischen, nicht aber mit Wasser; beim Schütteln mit

letzterem nimmt das Aethyloxyd  $\frac{1}{36}$  Wasser und das Wasser  $\frac{1}{10}$  Aethyloxyd auf.

Das Aethyloxyd vereinigt sich theils direct, theils indirect mit anorganischen und organischen Säuren zu gepaarten Verbindungen, die entweder sauer sind und dann Aethyloxydsäuren genannt werden, oder neutral sind und dann zusammengesetzte Weinätherarten heissen.

Die Aethyloxydschwefelsäuren. Durch Zusammenleiten von Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure mit ölbildendem Gase, oder mit langsam verdampfendem Aethyloxyd oder Alkohol erzeugt sich Elaylschwefelsäure,  $C^4 H^8 \ddot{S}^4$  (s. S. 384), in farblosen, nicht rauchenden, leicht schmelzbaren Krystallen, die zerfliesslich sind und unter Wärmeentwicklung und Zersetzung sich in Wasser auflösen. Es bildet sich hierbei Aethionsäure,  $\ddot{H}^2 C^4 H^{10} O \ddot{S}^4$ , welche mit den Alkalien krystallisirbare, mit den übrigen Basen nicht krystallisirbare Salze giebt, aber so unbeständig ist, dass sie sich nicht concentriren lässt. Durch Erhitzen ihrer Lösung oder der ihrer Salze zerfällt sie in Schwefelsäurehydrat und Isäthionsäure,  $\ddot{H} C^4 H^{10} O \ddot{S}^2$ , die sich in verdünnter Auflösung ohne Veränderung kochen und durch Eindampfen als saurer Syrup gewinnen lässt, meist lösliche und krystallisirbare Salze, darunter auch das Barytsalz, giebt, aber auf keine Weise zersetzt Aethyloxyd liefert. — Aethyloxydschwefelsäure,  $\ddot{H} C^4 H^{10} O \ddot{S}^2$ , die der Isäthionsäure isomerisch ist, entsteht in einem Gemische von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und 85pctigen Alkohols, das man verdünnt, mit kohlen saurem Baryt sättigt, die Lösung des äthyloxydschwefelsauren Baryts von dem schwefelsauren abfiltrirt und bei niedriger Temperatur anschiessen lässt. Durch Zersetzung des aufgelösten Barytsalzes mit Schwefelsäure gewinnt man die freie Säure, die unter der Luftpumpe bis zu einer scharfsauren öligen Flüssigkeit eingedampft werden kann, beim Erhitzen im concentrirten Zustande aber zuerst in freies Schwefelsäurehydrat und Aethyloxyd (Aetherdarstellung), zuletzt in ölbildendes Gas, schweflige Säure und eine schwarze kohleähnliche Masse (Darstellung des ölbildenden Gases, S. 86), im verdünnten in freies Schwefelsäurehydrat und Alkohol zerfällt. Die äthyloxydschwefelsauren Salze sind in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich und krystallisirbar, ihre wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen, zumal wenn sie concentrirt ist, in Alkohol, Schwefelsäurehydrat und schwefelsaures Salz. Trocken erhitzt geben sie zuerst Krystallwasser, dann Alkohol, Aethyloxyd, schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol, ölbildendes Gas, schweflige Säure und hinterlassen saures schwefelsaures Salz und eine kohlige Masse. Schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol (schweres Weinöl),  $C^4 H^{10} O \ddot{S} + C^4 H^8 \ddot{S}$ , ist eine farblose, ölige, aromatisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,13, in Wasser wenig, aber leicht in Alkohol und Aether löslich, mit Wasser erwärmt in Aethyloxydschwefelsäure und Aetherol (leichtes Weinöl),  $C^4 H^8$ , zerfallend, welches letztere mit dem ölbildenden Gase polymerisch, farblos, flüssig, aromatisch riechend, leichter als Wasser und darin unlöslich ist, bei  $+ 280^\circ C.$  siedet, und bei längerem Stehen in der Kälte sich in das isomerische krystallisir- und schmelzbare, flüchtige und in Wasser unlösliche Aetherin umsetzt.

Aethyloxydphosphorsäure ( $\ddot{H}^2, C^4 H^{10} O$ )  $\ddot{P}$ , bildet sich beim Vermischen von Alkohol mit syrupförmiger Phosphorsäure. Sie ist dickflüssig,

sauer, mit Wasser mischbar und giebt mit Baryterde ein lösliches, krystallisirbares Salz. Diäthyloxydphosphorsäure,  $(\text{H}, 2\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O})\ddot{\text{P}}$ , entsteht durch Absorption von Alkoholdampf durch wasserfreie Phosphorsäure, ist der vorigen ähnlich und liefert ein lösliches und krystallisirbares Bleisalz.

Aethyloxydweinsäure,  $\text{H C}^4\text{H}^{10}\text{O C}^8\text{H}^8\text{O}^{10}$ , erzeugt sich durch Erwärmen von Weinsäure mit Alkohol, ist farblos, krystallisirbar, von saurem Geschmack, zerfliesslich und in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, zersetzt sich beim Erhitzen und zerfällt beim Kochen der wässerigen Auflösung in Weinsäure und Alkohol. Ihr Barytsalz ist löslich und krystallisirbar.

Aethyloxydsulfocarbonsäure (Xanthogensäure),  $\text{H C}^4\text{H}^{10}\text{O C}^2$ , entsteht als sich abscheidendes Kalisalz beim Vermischen einer alkoholischen Kalilösung mit Kohlenstoffdisulfid. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen scheidet sich die Aethyloxydsulfocarbonsäure als farblose, stark riechende, öartige Flüssigkeit, die sich mit Wasser nicht mischen lässt, unter der Lösung des schwefelsauren Kalis ab. Schon in höherer Luftwärme zersetzt sie sich unter Aufkochen in Kohlenstoffdisulfid und Alkohol.

Die zusammengesetzten Weinätherarten sind mit Säuren gepaarte, neutrale Aethyloxydverbindungen, die den Fetten vergleichbar, sich mit Salzen durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht zersetzen lassen, also keine Salze sind, aber entweder durch Wasser, am besten bei  $+100^\circ\text{C}$ ., oder durch Erhitzen mit alkalischen Lösungen unter Abscheidung von Alkohol Säurehydrate oder Salze geben. Die meisten sind flüchtig; mit wenigen Ausnahmen sind in ihrem Mischungsgewichte ihre Elemente auf 4 Volume verdichtet. Sie erzeugen sich hauptsächlich entweder durch directe Einwirkung der Säurehydrate auf Aethyloxyd bei  $+400^\circ\text{C}$ . (in zugeschmolzenen, starken Glasröhren) oder durch Zersetzung des Alkohols durch Säurehydrate bei  $+250^\circ\text{C}$ . (auf dieselbe Weise), oder durch Destillation von Alkohol mit dem Säurehydrate und Schwefelsäure, oder durch Auflösen des Säurehydrats in Alkohol und Einleiten von Chlorwasserstoffgas, oder durch Destillation des Kalisalzes der Säure mit äthyloxydschwefelsaurem Kali. Sie sind alle in Alkohol und Aether, aber nur wenige in Wasser löslich. Von der grossen Anzahl bekannter zusammengesetzter Aetherarten mögen hier einige als Beispiele folgen.

Phosphorsaures Aethyloxyd,  $(3\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O})\ddot{\text{P}}$ , entsteht durch Destillation des diäthylphosphorsauren Bleioxyduls, das dabei als äthyloxydphosphorsaures Salz zurückbleibt. Es ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende, bei  $+142^\circ\text{C}$ . siedende Flüssigkeit.

Salpetrigsäures Aethyloxyd,  $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}\ddot{\text{N}}$ , bildet sich durch Einleiten von salpetrigsäuren Dämpfen in Alkohol und wird in stark abgekühlter Vorlage aufgefangen. Es ist eine blassgelbe, dünne, nach Reinettenäpfeln riechende Flüssigkeit, die bei  $+16^\circ\text{C}$ . siedet, leichter als Wasser ist und sich damit nicht mischen lässt.

Salpetersaures Aethyloxyd,  $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}\ddot{\text{N}}$ , erzeugt sich beim Erhitzen eines Gemisches von Salpetersäure und Alkohol nur, wenn Harnstoff hinzugefügt wird, der die entstehende salpetrige Säure zerstört und dadurch die Bildung von salpetrigsäurem Aethyloxyd verhütet. Es ist eine farblose angenehm

riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, sich nicht damit mischt, bei  $+ 85^{\circ}$  C. siedet, und deren Dampf in höherer Temperatur heftig explodirt.

Ueberchlorsaures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O \ddot{Cl}$ , entsteht durch Destillation von überchlorsaurem Kali mit äthyloxydschwefelsaurem Kali, und ist eine farblose, angenehm riechende, schwere Flüssigkeit, die sowohl beim Erhitzen, als auch bisweilen von selbst heftig explodirt.

Allophansaures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O \overset{C^4}{\curvearrowright} H^6 N^4 O^5$ , bildet sich beim Einleiten der Dämpfe des Cyansäurehydrats in Alkohol. Es krystallisirt in farblosen, geruch- und geschmacklosen Säulchen, die in heissem Wasser löslich sind, durch Erhitzung in Alkohol und Cyanursäure sich zersetzen und mit alkalischen Lösungen allophansaures Salz und Alkohol geben. Zerlegt man die allophansauren Salze durch eine stärkere Säure, so zerfällt die Allophansäure unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Harnstoff.

Cyansaures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O \overset{C^2}{\curvearrowright} N^2 O$ , erzeugt sich zugleich mit cyanursaurem Aethyloxyd bei der Destillation von cyansaurem Kali mit äthyloxydschwefelsaurem Kali. Es ist eine farblose, dünne, leichte und sehr durchdringend riechende Flüssigkeit, die durch Wasser in Kohlensäure und Diäthylharnstoff, durch kochende Kalilauge in Kohlensäure und Aethylamin zersetzt wird.

Cyanursaures Aethyloxyd,  $3C^4 H^{10} O \overset{C^6}{\curvearrowright} N^6 O^3$ , ist mit dem vorigen polymerisch, entsteht mit ihm zugleich oder auch durch Destillation von cyanursaurem Kali mit äthyloxydschwefelsaurem Kali. Es krystallisirt in farb- und geruchlosen Säulen, die bei  $+ 85^{\circ}$  C. schmelzen, bei  $+ 276^{\circ}$  C. sieden, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind und beim Kochen mit Kalilauge sich in Kohlensäure und Aethylamin zersetzen.

Kieselsaures Aethyloxyd,  $(3C^4 H^{10} O) \ddot{Si}$ , entsteht neben Chlorwasserstoff beim Vermischen von Alkohol und Kieselsuperchlorid. Es ist eine farblose, stark ätherisch riechende, leichte Flüssigkeit, die bei  $+ 163^{\circ}$  C. siedet, und sich durch die Luftfeuchtigkeit allmählig in durchsichtiges, hartes Kieselsäurehydrat unter Abdunsten von Alkohol umwandelt.

Oxalsaures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O \overset{C^2}{\curvearrowright} O^3$ , wird durch Destillation von zweifach-oxalsaurem Kali mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten, und ist eine farblose, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche,  $+ 186^{\circ}$  C. Siedepunkt, mit Wasser nicht mischbar, aber allmählig damit in Alkohol und Oxalsäurehydrat zerfallend. Giebt mit Ammoniak geschüttelt Oxamid und Alkohol.

Oxaminsaures Aethyloxyd (Oxamethan),  $C^4 H^{10} O \overset{C^4}{\curvearrowright} H^4 N^2 O^5$ , entsteht durch Schütteln von oxalsaurem Aethyloxyd mit Alkohol, der mit Ammoniakgas gesättigt ist. Es bildet farblose, bei  $+ 100^{\circ}$  C. schmelzbare, bei  $+ 220^{\circ}$  C. sublimirbare Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol auflösen, durch Kochen der wässerigen Auflösung sich aber in Alkohol und zweifach-oxalsaures Ammoniak zersetzen.

Kohlensaures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O \ddot{C}$ , bildet sich beim Zusammenbringen von oxalsaurem Aethyloxyd mit Natrium, und ist farblos, dünnflüssig, von angenehmem Geruche, leichter als Wasser, bei  $+ 126^{\circ}$  C. siedend und unlöslich in Wasser.

Carbaminsäures Aethyloxyd (Urethan),  $C^4 H^{10} O^2 C^2 H^4 N^2 O^3$ , entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf kohlen-saures Aethyloxyd unter Abscheidung von Alkohol, oder von Chlorcyan auf Alkohol unter Bildung von Chloräthyl. Es krystallisirt in farblosen Blättern, die bei  $+ 100^\circ C$ . schmelzen und bei  $+ 180^\circ C$ . sich sublimiren, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und von Kalilösung nicht zersetzt werden.

Ameisensäures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O^2 C^2 H^2 O^3$ , bildet sich bei der Destillation von ameisensäurem Alkali mit Alkohol und Schwefelsäure, und ist eine farblose, angenehm riechende, leichte Flüssigkeit die bei  $+ 53^\circ C$ . siedet, und in Wasser löslich ist, sich aber damit allmähig in Alkohol und Ameisensäure zerlegt.

Essigsäures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O^2 C^4 H^6 O^3$ , wie voriges entstehend, ist farblos, dünnflüssig, von erfrischendem Geruche, leichter als Wasser, bei  $+ 74^\circ C$ . siedend, in Wasser löslich, aber damit bald in Alkohol und Essigsäure zerfallend.

Buttersäures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O^2 C^8 H^{14} O^3$ , wie voriges dargestellt, ist farblos, dünnflüssig, angenehm obstartig riechend, leichter als Wasser und wenig darin löslich, bei  $+ 119^\circ C$ . siedend.

Valerian-, capron-, capryl- und pelargonsäures Aethyloxyd, auf ähnliche Weise bereitet, sind ähnliche, obstartig riechende Flüssigkeiten, die wie das buttersäure Aethyloxyd in alkoholischer Lösung als Parfüms, Frucht- und Rumessenzen Anwendung finden.

Oenanthsäures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O^2 C^{14} H^{26} O^3$ , ist im Wein und Getreidebranntwein enthalten, namentlich im Fuselöl des letzteren, und wird durch Destillation der Weinhefe dargestellt. Es ist eine farblose, dünne Flüssigkeit, von starkem Weingeruche, leichter als Wasser und darin unlöslich, bei  $+ 224^\circ C$ . siedend.

Margarinsäures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O^2 C^{34} H^{66} O^3$ , wird durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung von Margarinsäure dargestellt, und bildet farblose, stark glänzende, geruch- und geschmacklose Krystalle, die bei  $+ 22^\circ C$ . schmelzen, in höherer Temperatur flüssig sind und sich nicht in Wasser lösen.

Talgsäures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O^2 C^{36} H^{70} O^3$ , wie voriges bereitet, krystallisirt in glänzenden, farb-, geruch- und geschmacklosen Krystallen, die bei  $+ 30^\circ C$ . zur wachsähnlichen Masse schmelzen, sich nur unter Zersetzung verflüchtigen lassen und in Wasser unlöslich sind.

Bernsteinsäures Aethyloxyd,  $(2C^4 H^{10} O) C^8 H^8 O^6$ , entsteht wie die vorigen, und ist eine farblose, ölige, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und darin unlöslich ist und bei  $+ 214^\circ C$ . siedet.

Benzoësäures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O^2 C^{14} H^{10} O^3$ , ebenso dargestellt, ist dem vorigen ähnlich, angenehm riechend und bei  $+ 207^\circ C$ . siedend.

Spirsäures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O^2 C^{14} H^{10} O^5$ , auf gleiche Weise bereitet, ist farblos, ölförmig, angenehm riechend, schwerer als Wasser und wenig darin löslich, bei  $+ 225^\circ C$ . siedend und verhält sich gegen Basen wie eine Säure.

Zimmtsäures Aethyloxyd,  $C^4 H^{10} O^2 C^{18} H^{14} O^3$ , wird auch wie die vorigen dargestellt, und ist farblos, ölig, zimmtartig riechend, schwerer als Wasser und darin unlöslich, bei  $+ 260^\circ C$ . siedend.

Citronsaures Aethyloxyd,  $(3C^4 H^{10} O^3) C^{12} H^{10} O^{11}$ , eben so gewonnen, ist eine gelbliche, schwach riechende, ölige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und darin unlöslich und sich beim Erhitzen zersetzt.

Die Verbindungen des Aethyls mit den Salzbildnern sind keine eigentlichen Haloidsalze, sondern den zusammengesetzten Weinätherarten sich ähnlich verhaltende Körper.

Chloräthyl,  $C^4 H^{10} Cl^2$ , destillirt bei sehr gelinder Wärme aus Alkohol ab, der mit Chlorwasserstoffgas gesättigt worden, und ist eine farblose, dünne, stark ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,87 specifischem Gewichte, die bei  $+ 12^{\circ} C.$  siedet, in Wasser sich nur wenig, aber leicht in Alkohol und Aether löst, und entzündet mit grünesäumter russender Flamme unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas brennt. Alkoholische Kalilösung zersetzt es langsam in Chlorkalium und Alkohol.

Bromäthyl,  $C^4 H^{10} Br^2$ , wird erzeugt, wenn man auf Phosphor Alkohol giesst, allmählig Brom hinzubringt, wodurch phosphorige Säure und Bromwasserstoff entstehen, dann gelinde erwärmt, und die Dämpfe in abgekühltes Wasser leitet. Es ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,4 specifischem Gewichte, die bei  $+ 40^{\circ} C.$  siedet, in Wasser sich wenig, aber leicht in Alkohol und Aether löst, und entzündet schwierig mit grüner Flamme brennt.

Jodäthyl,  $C^4 H^{10} J^2$ , bildet sich, wenn man zu einer Auflösung von Jod in Alkohol so lange abwechselnd Phosphor und Jod bringt, bis die Flüssigkeit jedesmal entfärbt ist, dann destillirt und das Destillat mit Wasser schüttelt. Es ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,9, die bei  $+ 65^{\circ} C.$  siedet, sich in Wasser nur sehr wenig, aber leicht in Alkohol und Aether löst und sich nicht entzünden lässt.

Cyanäthyl,  $C^4 H^{10} C^2 N^2$ , wird durch Destillation von Cyankalium mit äthyloxydschwefelsaurem Kali und Schütteln mit Wasser erhalten. Es ist eine farblose, knoblauchähnlich riechende, sehr giftige Flüssigkeit von 0,79 specifischem Gewicht, die bei  $+ 82^{\circ} C.$  siedet, sich sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst, und durch erwärmte Kalilösung in Ammoniak und Propionsäure zerfällt, daher als Propionitril betrachtet werden kann, auch durch Destillation von propionsaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht (s. S. 444).

Rhodanäthyl,  $C^4 H^{10} C^2 N^2 S^2$ , entsteht durch Destillation von concentrirten Lösungen von Rhodankalium mit äthyloxydschwefelsaurer Baryterde. Es ist eine farblose, durchdringend unangenehm riechende Flüssigkeit, die etwas schwerer als Wasser ist, sich nicht damit, aber leicht mit Alkohol und Aether mischt und bei  $+ 146^{\circ} C.$  siedet.

#### Die Verbindungen des Aethyls mit Schwefel.

Einfach-Schwefeläthyl,  $C^4 H^{10} S$ , wird durch Einleiten von Chloräthyl Dampf in eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium und Destillation erhalten, und ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von unangenehmem Geruche, leichter als Wasser, und unlöslich darin, löslich in Alkohol und Aether, bei  $+ 73^{\circ} C.$  siedend. Durch Destillation von Zweifach- oder Dreifach-Schwefelkalium mit äthyloxydschwefelsaurem Kali entstehen flüssige, höhere Schwefelungsstufen des Aethyls, die minder flüchtig sind.

### Wasserstoffschwefliges Schwefeläthyl (Mercaptan), $C^4 H^{10} S^{\wedge}H$

$S^{\wedge}H$ , entsteht durch Destillation einer mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Kalilauge mit einer concentrirten Auflösung von äthyloxydschwefelsaurem Kali, und ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von sehr üblem Geruche, dem specifischen Gewichte 0,84, in sehr tiefer Temperatur krystallinisch erstarrend, bei  $+ 36^{\circ} C.$  siedend, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es verbindet sich unter Zersetzung mit Metalloxyden, besonders heftig mit Quecksilberoxyd, zu Schwefeläthyl-Schwefelmetallen, die durch Schwefelwasserstoff in wasserstoffschwefliges Schwefeläthyl und Schwefelmetall zerlegt werden.

Kohlenstoffschwefliges Schwefeläthyl,  $C^4 H^{10} S^{\wedge}C$ , entsteht durch Einleiten von Chloräthylidampf in eine alkoholische, zuerst mit Schwefelwasserstoff und dann mit Kohlenstoffdisulfid gesättigte Kalilösung. Es ist eine gelbe, ölige, knoblauchähnlich riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und darin unlöslich ist.

Das Aethyl, welches das Radical der im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen, bildet, und in Vereinigung mit Selen und mehreren Metallen auch zusammengesetzte, basenbildende Radicale, die später bei den Basen angeführt werden sollen, liefert, lässt sich aus den Jodäthyl isoliren dadurch, dass man dasselbe in einer verschlossenen Röhre entweder mit Zink bis zu  $+ 150^{\circ} C.$  erhitzt, oder mit Quecksilber den Sonnenstrahlen aussetzt. Im erstern Falle entstehen Jodzink, das Radical Zinkäthyl, ölbildendes Gas, Aethylwasserstoff und Aethyl, im letztern Jodquecksilber, Jodhydrargyräthyl, ölbildendes Gas, Aethylwasserstoff und Aethyl. Aus der zuerst stark abgekühlten, dann unter Quecksilber geöffneten Röhre entweichen zuerst ölbildendes und Aethylwasserstoffgas, später reines Aethylgas, das man über Quecksilber auffängt. Letzteres ist ein farbloses, ätherartig riechendes, coërcibeles Gas vom specifischen Gewichte 2,046, worin also die Elemente auf 2 Volumen verdichtet sind; unter einem Drucke von  $2\frac{1}{2}$  Atmosphären verwandelt es sich in eine farblose Flüssigkeit. Es wird vom Wasser nicht aufgenommen, aber stark von Alkohol absorhirt, lässt sich aber mit andern Körpern direct nicht verbinden. Der dabei zugleich sich bildende Aethylwasserstoff,  $H^2 C^4 H^{10}$ , welcher auch durch Erhitzung von Jodäthyl, Wasser und Zink in einer verschlossenen Glasröhre bis auf  $+ 150^{\circ} C.$  neben Jodzink und Zinkoxyd entsteht, ist ein farbloses, brennbares Gas.

## 2. Der Holzalkohol (Holzgeist).

Der Holzgeist, welcher bei der trocknen Destillation des Holzes zugleich mit verschiedenen andern flüchtigen Producten (s. S. 373) sich erzeugt, wird von diesen auf die Weise befreit, dass man die rohe Holzsäure zuerst mit Kalihydrat neutralisirt, dann destillirt, das Destillat mit wasserfreiem Chlorcalcium, womit sich der Holzgeist verbindet, stehen lässt, im Wasserbade die nicht gebundenen flüchtigen Körper verjagt, zum Rückstande Wasser gießt, den Holzgeist dadurch frei macht, und letztern abdestillirt. Entweder reinigt man ihn vollends durch wiederholtes Rectificiren über gebrannten Kalk, oder verwandelt ihn in Oxalsäureholzäther, der umkrystallisirt und durch Destillation mit Kali zersetzt wird.

Der Holzalkohol,  $C^2 H^8 O^2$ , ist eine farblose, dünne, schwach riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit von 0,79 specifischem Gewichte, bei  $+60^\circ C$ . siedend, mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether, entzündet mit blassblauer Farbe brennend. Dampfdichte 1,12, das Mischungsgewicht sind also 4 Volume. Er verbindet sich mit wasserfreier Baryterde, Chlorcalcium und andern Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden, und verwandelt sich in Berührung mit Luft und Platinmohr in Ameisensäurehydrat.

Der Holzgeist ist das Hydrat des Methyloxyds,  $C^2 H^6 O$ , dessen Radical, das Methyl,  $C^2 H^6$ , in den nachfolgenden Verbindungen vorkommt und sich auch isoliren lässt.

Methyloxyd (Methyl- oder Holzäther),  $C^2 H^6 O$ , entsteht beim Erhitzen von Holzgeist mit der vierfachen Schwefelsäuremenge und Ueberleiten des Gases über Kalihydrat, und ist ein farbloses, ätherisch riechendes Gas von 1,62 specifischem Gewicht (also Verdichtung zu 2 Volumen), bis jetzt noch nicht flüssig gemacht, brennt entzündet mit blauer Flamme, und wird von Wasser, und mehr noch von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol verschluckt. Seine Verbindungen mit andern Stoffen sind bis jetzt nur indirect dargestellt worden, sie sind aber denen des Aethyloxyds völlig homolog.

Methyloxydschwefelsäure,  $H C^2 H^6 O S^2$ , bildet sich beim Vermischen von 1 Theil Holzgeist mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure, wird ebenso dargestellt, wie die Aethyloxydschwefelsäure, und krystallisirt in weissen, sauer schmeckenden Nadeln, die in Wasser leichter als in Alkohol löslich sind, und mit Basen lösliche und krystallisirbare Salze geben.

Schwefelsaures Methyloxyd,  $C^2 H^6 O S$ , entsteht durch Destillation von 1 Theil Holzgeist mit 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure, und ist eine farblose, ölige, knoblauchähnlich riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,3 bei  $+188^\circ C$ . siedend, mit kaltem Wasser langsam, mit kochendem schnell in Holzgeist und Methyloxydschwefelsäure zerfallend.

Salpetersaures Methyloxyd,  $C^2 H^6 O N$ , bildet sich beim Vermischen von Holzgeist, Salpeter- und Schwefelsäure und destillirt durch die dabei stattfindende Erhitzung von selbst ab. Es ist eine farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,18 specifischem Gewicht, bei  $+66^\circ C$ . siedend, in Wasser unlöslich, mit alkoholischer Kalilösung erwärmt in Holzgeist und Salpetersäure sich zersetzend. Sein Dampf explodirt bei  $+150^\circ C$ . mit grösster Heftigkeit.

Cyanursaures Methyloxyd,  $3C^2 H^6 O C^6 N^6 O^3$ , wird durch Erhitzen von cyansaurem oder cyanursaurem Kali mit methyloxydschwefelsaurem Kali als Sublimat erhalten, und bildet farblose Krystalle, die bei  $+140^\circ C$ . schmelzen, bei  $+295^\circ C$ . sieden, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind, und durch kochende Kalilauge sich in Kohlensäure und Methylamin zersetzen.

Cyansaures Methyloxyd,  $C^2 H^6 O C^2 N^2 O$ , ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die zugleich mit vorigem entsteht, und mit Wasser in Kohlensäure und Dimethylharnstoff zerfällt.

Oxalsaures Methyloxyd,  $C^3 H^6 O C^2 O^3$ , durch Destillation von Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure gewonnen, krystallisirt in farblosen, schwach riechenden Krystallen, die bei  $+51^\circ C$ . schmelzen, bei  $+164^\circ C$



sieden und sich in Wasser mit allmählig, beim Erhitzen sogleich, erfolglicher Zersetzung in Holzgeist und Oxalsäurehydrat lösen.

Essigsäures Methyloxyd,  $C^2 H^6 O^2 C^3 H^6 O^3$ , dargestellt durch Destillation von essigsäurem Natron mit Holzgeist und Schwefelsäure, ist eine farblose, essigätherähnlich riechende Flüssigkeit von 0,92 specifischem Gewicht, bei  $+ 58^{\circ} C.$  siedend, in Wasser löslich und sich wenig damit zersetzend, beim Erhitzen mit Kalilösung in Holzgeist und Essigsäure zerfallend.

Spirsäures Methyloxyd,  $C^2 H^6 O^2 C^{14} H^{10} O^5$ , ist im Wintergrünöl (S. 389) enthalten und wird durch Destillation von Spirsäure, Holzgeist und Schwefelsäure bereitet. Es ist farblos, ölig, von angenehmem Geruche, 1,18 specifischem Gewicht, siedet bei  $+ 221^{\circ} C.$ , löst sich sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, und verbindet sich mit Basen wie eine schwache Säure.

Chlormethyl,  $C^2 H^6 Cl^2$ , entsteht beim Erhitzen von Holzgeist, Kochsalz und Schwefelsäure, und ist ein farbloses, ätherisch riechendes, noch nicht condensirtes Gas von 1,73 specifischem Gewicht, beim Entzünden mit weisser, grünesäumter Flamme brennend, von Wasser wenig, von Alkohol stark verschluckbar.

Brommethyl,  $C^2 H^6 Br^2$ , wird wie Bromäthyl dargestellt, und ist eine farblose, schwere, bei  $+ 13^{\circ} C.$  siedende Flüssigkeit.

Jodmethyl,  $C^2 H^6 J^2$ , wie Jodäthyl gewonnen, ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 2,2, die bei  $+ 46^{\circ} C.$  siedet.

Fluormethyl,  $C^2 H^6 F^2$ , wird durch Destillation von Fluorkalium mit methyloxydschwefelsäurem Kali dargestellt, und ist ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, vom specifischen Gewichte 1,18, wirkt auf Glas nicht ein, brennt entzündet mit blauer Flamme, und wird von Wasser nicht stark absorbiert.

Cyanmethyl,  $C^2 H^6 C^2 N^2$ , erzeugt sich durch Destillation von Cyankalium mit methyloxydschwefelsäurem Kali, und ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, die bei  $+ 77^{\circ} C.$  siedet, sich mit Wasser nicht mischt, und auch als Acetonitril betrachtet werden kann, da sie einmal beim Erwärmen mit Kalilauge sich in Ammoniak und Essigsäure zersetzt, und dann auch aus essigsäurem Ammoniak durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure dargestellt werden kann (vergl. S. 444).

Schwefelmethyl und wasserstoffschwefliges Schwefelmethyl sind den entsprechenden Aethylverbindungen homologe, höchst übelriechende und sehr flüchtige Flüssigkeiten, die auch ganz auf dieselbe Weise dargestellt werden.

Das Methyl,  $C^2 H^6$ , wird durch Zersetzung von einer concentrirten Lösung von essigsäurem Kali durch den galvanischen Strom, und durch Erhitzen von Jodmethyl mit Zink in einer verschlossenen Röhre bis auf  $+ 150^{\circ} C.$  erhalten; es ist ein farbloses, brennbares Gas vom specifischen Gewichte 1,036, seine Elemente sind also auf 2 Volume verdichtet. Es wird weder vom Wasser verschluckt, noch lässt es sich direct mit andern Stoffen verbinden. Methylwasserstoff,  $H^2 C^2 H^6$ , der unter andern Entstehungsweisen sich auch erzeugt, wenn Zinkmethyl und Wasser zusammen kommen, ist der S. 83 beschriebene leichte Kohlenwasserstoff oder Sumpfluft. Die

den Aethylverbindungen entsprechenden Metallverbindungen des Methyls sind ebenfalls zusammengesetzte Radicale von organischen Basen und finden daher bei diesen Berücksichtigung.

### 3. Der Propionalkohol.

Der Propionalkohol (Propyloxyhydrat),  $C^6 H^{16} O^2$ , entsteht durch die Gährung und ist in dem Fuselöl des Weintresterbranntweins gefunden worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von betäubendem Obstgeruche, leichter als Wasser, bei  $+ 90^\circ C.$  siedend, das specifische Gewicht seines Dampfes ist 2,02, mithin beträgt die Verdichtung seiner Elemente 4 Volume, also so wie bei den vorigen Alkoholen. Durch Vermischen des Propionalkohols mit Schwefelsäure erhält man die Propionätherschwefelsäure,  $\bar{H} C^6 H^{14} O \bar{S}^2$ , die mit Kali ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz giebt, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer auflöslich ist. Ebenso giebt der Propionäther indirect den zusammengesetzten Weinätherarten entsprechende gepaarte Verbindungen mit Säuren.

### 4. Der Butylalkohol.

Der Butylalkohol,  $C^8 H^{20} O^2$ , macht einen Bestandtheil des Kartoffelfuselöls aus, ist also durch Gährung erzeugt. Es ist eine farblose, unangenehm und etwas weinartig riechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, sich in Wasser wenig, aber leicht in Alkohol und Aether löst, bei  $+ 112^\circ C.$  siedet, und mit schmelzendem Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung buttersaures Kali giebt. Mit Schwefelsäure behutsam gemischt, nach einiger Zeit verdünnt und mit kohlensaurem Kali gesättigt, erhält man butyloxydschwefelsaures Kali,  $\bar{K} C^8 H^{18} O \bar{S}^2$ , das in perlmutterglänzenden, weichen Blättchen krystallisirt. Durch Destillation dieses Salzes mit cyansaurem Kali erzeugt sich ein Gemenge von cyansaurem und cyanursaurem Butyloxyd, das beim Erhitzen mit Kalilösung die Basis Butylamin giebt.

Das im Butylalkohol oder Butyloxyhydrat vorhandene Radical Butyl,  $C^8 H^{18}$ , ist durch Elektrolyse von valeriansaurem Kali isolirt worden; es entwickelt sich hierbei am negativen Pole Wasserstoffgas, am positiven Kohlensäure- und Butyren gas (S. 385), während kohlen saures Kali entsteht und Butyl in Gestalt von Oeltropfen sich abscheidet. Durch Salpetersäure wird letzteres in Buttersäure verwandelt.

### 5. Der Amylalkohol.

Der Amylalkohol (Amyloxyhydrat),  $C^{10} H^{24} O^2$ , entsteht durch Gährung und ist der Hauptbestandtheil des bei der Rectification des Kartoffel-, Korn-, Rüben- und Tresterbranntweins gewonnenen Fuselöls. Zur Reinigung von Alkohol, freien Säuren und Aetherarten wird das rohe Fuselöl mit schwacher Kalilauge geschüttelt, dann der Rectification unterworfen, und nur das für sich gesammelt, was beim constanten Siedepunkte  $+ 132^\circ C.$  übergeht. Es ist eine farblose, dünne, durchdringend widrig riechende Flüssigkeit von 0,818 specifischem Gewicht, bei  $+ 132^\circ C.$  siedend, auf Papier verschwindende Fett-

flecke erzeugend, bei  $-23^{\circ}$  C. krystallinisch erstarrend, in Wasser wenig löslich, aber mischbar mit Alkohol und Aether, giftig, brennbar; durch Erhitzen mit Kalihydrat, oder mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, oder in Berührung mit Luft und Platinmohr geht er in Valeriansäure über.

Amyloxyd (Amylätber),  $C^{10}H^{22}O$ , entsteht bei der Destillation von Amylalkohol mit Schwefelsäure unter Schwärzung, und gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure, Amylen, Paramylen und Metamylen (S. 385). Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das Amyloxyd auf und wird durch Wasser abgeschieden. Es ist eine farblose, dünne, ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,78 specifischem Gewicht, die bei  $+180^{\circ}$  C. siedet, in Wasser unlöslich ist, sich aber mit Alkohol und Aether mischt. Sie lässt sich indirect mit Säuren zu gepaarten sauren oder neutralen Verbindungen vereinigen.

Amyloxydschwefelsäure,  $\ddot{H}C^{10}H^{22}O\ddot{S}^2$ , wird durch Vermischen von Amylalkohol und concentrirter Schwefelsäure wie die Aethyloxydschwefelsäure erhalten. Es ist ein farbloser, saurer Syrup, mit Wasser mischbar; durch Kochen der wässerigen Lösung entstehen Schwefelsäurehydrat und Amylalkohol. Die Salze der Säure sind leicht auflöslich, krystallisirbar, in wässeriger Lösung in derselben Weise leicht zersetzbar.

Salpetersaures und salpetrigsaures Amyloxyd,  $C^{10}H^{22}O\ddot{N}$  und  $C^{10}H^{22}O\ddot{N}$ , entstehen zugleich bei der Destillation von Amylätber mit Salpetersäure, wobei letzteres als das flüchtigere zuerst abdestillirt. Ersteres ist farblos, ölig, fast so schwer als Wasser und siedet bei  $+148^{\circ}$  C.

Oxalsaures Amyloxyd,  $C^{10}H^{22}O\overset{\cdot}{C}^2O^3$ , wird durch Erhitzen von Amylalkohol mit Oxalsäure gewonnen, wobei sich zugleich Amyloxydoxalsäure bildet, die man durch Schütteln mit kohlenurem Kalk abscheidet. Es ist eine farblose, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $+262^{\circ}$  C. siedet, und mit Ammoniak das krystallinische oxaminsaure Amyloxyd,  $C^{10}H^{22}O\overset{\cdot}{C}^4H^4N^2O^6$  giebt, das durch Kochen mit Wasser sich in Amylalkohol und zweifach-oxalsaures Ammoniak zersetzt.

Ameisensaures Amyloxyd,  $C^{10}H^{22}O\overset{\cdot}{C}^2H^2O^3$ , durch Destillation von ameisensaurem Natron mit Amylalkohol und Schwefelsäure entstehend, ist farblos, dünnflüssig, von angenehmem Obstgeruch, leichter als Wasser und wenig darin löslich, aber mischbar mit Alkohol und Aether, bei  $+116^{\circ}$  C. siedend.

Essigsäures Amyloxyd,  $C^{10}H^{22}O\overset{\cdot}{C}^4H^6O^3$ , wie voriges dargestellt, und ihm ähnlich, bei  $+133^{\circ}$  C. siedend.

Valeriansäures Amyloxyd,  $C^{10}H^{22}O\overset{\cdot}{C}^{10}H^{18}O^3$ , durch Destillation von Amylalkohol mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure bereitet, ist ebenfalls eine der vorigen ähnliche Verbindung, die sowie jene mit Weingeist verdünnt als Fruchtessenz in der Parfümerie und Conditorei Anwendung findet.

Chloramyl,  $C^{10}H^{22}Cl^2$ , wird durch Destillation von Amylalkohol mit concentrirter Salzsäure gewonnen, und ist farblos, leichter als Wasser, von angenehmem Geruche, bei  $+102^{\circ}$  C. siedend, in Wasser wenig, aber leicht in Alkohol und Aether löslich.

Bromamyl,  $C^{10}H^{22}Br^2$ , durch Destillation von Amylalkohol, Phosphor und Brom erhalten, ist farblos und schwerer als Wasser.

Jodamyl,  $C^{10} H^{22} J^2$ , eben so gewonnen, ist farblos, flüssig, schwach ätherisch riechend, vom specifischen Gewichte 1,5, bei  $+ 146^{\circ} C.$  siedend.

Cyanamyl,  $C^{10} H^{22} \wedge C^2 N^2$ , wird durch Destillation von Cyankalium und amyloxydschwefelsaurem Kali erhalten, und ist farblos, dünnflüssig, wenig riechend, leichter als Wasser, siedet bei  $+ 146^{\circ} C.$ , zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Ammoniak und Capronsäure, kann daher als Capronitril betrachtet werden (vergl. S. 445).

Schwefelamyl,  $C^{10} H^{22} S$ , entsteht durch Destillation von Chloramyl mit einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium, und ist eine farblose, leichte, zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Auf dieselbe Weise lassen sich auch höhere Schwefelungsstufen des Amyls erzeugen.

Wasserstoffschwefliges Schwefelamyl,  $C^{10} H^{22} S \wedge H$ , wird eben so dargestellt, wie die entsprechende Aethylverbindung. Es ist farblos, ölig, zwiebelartig riechend, leichter als Wasser, bei  $+ 117^{\circ} C.$  siedend, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, und giebt mit Metalloxyden, zumal Quecksilberoxyd, Schwefelamyl-Schwefelmetalle.

Das Amyl,  $C^{10} H^{22}$ , wird wie Aethyl und Methyl aus Jodamyl durch Zink dargestellt. Es erzeugt sich hierbei gleichzeitig Jodzink, Zinkamyl, Amylen (S. 355) und Amylwasserstoff. Das Amyl ist eine farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 0,77, und dem Siedepunkte  $+ 155^{\circ} C.$  Der Amylwasserstoff,  $H^2 \wedge C^{10} H^{22}$ , ist eine farblose, angenehm riechende, bei  $+ 30^{\circ} C.$  siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die rein gewonnen wird, wenn man Zinkamyl mit Wasser erhitzt.

## 6. Der Capronalkohol.

Der Capronalkohol,  $C^{12} H^{28} O^2$ , ist ein Bestandtheil des Fuselöls aus Tresterbranntwein, und eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 0,83, bei  $+ 154^{\circ} C.$  siedend, in Wasser unlöslich, aber mischbar mit Alkohol und Aether. Mit schmelzendem Kalihydrat giebt er Wasserstoffgas und capronsaures Kali, eben so entsteht durch Destillation mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Capronsäure. Durch Mischen des Capronalkohols mit Schwefelsäure entsteht Capronätherschwefelsäure, die mit Kali ein krystallisirbares Salz liefert.

## 7. Der Caprylalkohol.

Der Caprylalkohol,  $C^{16} H^{36} O^2$ , ist ebenfalls ein Bestandtheil des Tresterfuselöls, entsteht aber auch durch Destillation von Ricinusöl mit festem Kalihydrat, wobei sebinsaures Kali gebildet wird. Er ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 0,823, siedet bei  $+ 179^{\circ} C.$ , macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Mischen von Caprylalkohol und Schwefelsäure entsteht die der Aetherschwefelsäure homologe und auf dieselbe Weise isolirbare Caprylätherschwefelsäure,  $H C^{16} H^{34} O \hat{S}^2$ , die ein farbloser, saurer, in Wasser und Alkohol löslicher Syrup ist, leicht auflösliche, krystallisirbare Salze giebt, und durch Kochen mit Wasser in Caprylalkohol und Schwefelsäurehydrat zerfällt. Durch Destillation von Caprylalkohol mit Salzen

und Schwefelsäure erhält man die zusammengesetzten Capryläther, z. B. essigsauren Capryläther,  $C^{16}H^{32}O \cdot C^4H^6O^3$ , durch Destillation von essigsaurem Natron mit Caprylalkohol und Schwefelsäure, als in Wasser unlösliche, farblose, sehr angenehm riechende und bei  $+ 190^{\circ} C.$  siedende Flüssigkeit. Die Chlorverbindung des Caprylätherradicals,  $C^{16}H^{34}Cl^2$ , durch Behandlung des Caprylalkohols mit Chlorwasserstoff gewonnen, ist farblos, flüssig, nach Apfelsinen riechend, siedet bei  $+ 175^{\circ} C.$ , ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Auch der Oenanthalkohol,  $C^{14}H^{32}O^2$ , scheint im Fuselöl enthalten zu sein, und bei der Destillation von Ricinusöl mit Kalihydrat bisweilen zu entstehen.

### 8. Das Aethyl (Cetylalkohol).

Das Aethyl (Cetyloxydhydrat),  $C^{32}H^{66}O^2$ , das bei der Verseifung des Wallraths sich bildet und dessen Eigenschaften schon S. 379 angegeben, verhält sich bei seinen chemischen Umwandlungen wie ein Alkohol. Durch behutsames Zusammenschmelzen von Natrium mit Aethyl erhält man unter Wasserstoffentwicklung festes, schmelzbares Cetyloxyd-Natron,  $Na C^{32}H^{66}O$ , das durch Wasser nicht verändert, durch Salzsäure aber in Chlor-natrium und Aethyl zersetzt wird. Durch Zusammenschmelzen mit Jodcetyl zersetzt es sich in Jodnatrium und Cetyloxyd,  $C^{32}H^{66}O$ , eine weisse krystallinische Masse, die bei  $+ 55^{\circ} C.$  schmilzt, gegen  $+ 300^{\circ} C.$  unter theilweiser Zersetzung siedet, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether löslich ist. Durch Zusammenschmelzen von Aethyl und Schwefelsäure, Auflösen in Alkohol und Sättigen mit Kali entsteht cetyloxydschwefelsaures Kali,  $K C^{32}H^{66}O S^2$ , in perlmutterglänzenden, in Alkohol löslichen Blättchen. Zu den zusammengesetzten Cetylätherarten ist der Wallrath oder das palmitinsäure Cetyloxyd, S. 378 zu rechnen. Chlorcetyl,  $C^{32}H^{66}Cl^2$ , bildet sich bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethyl und ist eine ölarartige, flüchtige Flüssigkeit. Jodcetyl,  $C^{32}H^{66}J^2$ , entsteht beim Zusammenschmelzen von Aethyl und Phosphor und Zusatz von Jod, krystallisirt in weissen Blättern, schmilzt bei  $+ 22^{\circ} C.$ , zersetzt sich in höherer Temperatur und ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Schwefelcetyl,  $C^{32}H^{66}S$ , wird durch Kochen von Chlorcetyl mit einer alkoholischen Schwefelkaliumlösung bereitet, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei  $+ 57^{\circ} C.$  schmelzen, in Wasser unlöslich, in Aether und siedendem Alkohol löslich sind.

### 9. Das Cerotin (Cerotyloxydalkohol).

Das Cerotin (Cerotyloxydhydrat),  $C^{54}H^{112}O^2$ , dessen Entstehung und Eigenschaften S. 379 beschrieben, schliesst sich seinem Verhalten nach hier ebenfalls an. Fein zertheilt mit Schwefelsäure gemengt bildet sich schwefelsaures Cerotyloxyd,  $C^{54}H^{110}O S^2$ , das krystallisirbar, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das chinesische Wachs (S. 378) ist cerotinsäures Cerotyloxyd, also ebenfalls ein zusammengesetzter Aether des Cerotins.

### 10. Das Melissin (Melissyloxyalkohol).

Das Melissin (Melissyloxyhydrat),  $C^{60}H^{124}O^2$ , s. S. 379, ist wegen seines Verhaltens gegen erhitzten Natronkalk, wodurch sich unter Wasserstoffentwicklung Melissinsäure erzeugt, und seines im Bienenwachs enthaltenen zusammengesetzten Aethers, des palmitinsäuren Melissyloxyds (S. 378), auch zu den Alkoholen zu rechnen.

### 11. Der Benzoëalkohol.

Der Benzoëalkohol,  $C^{14}H^{16}O^2$ , entsteht neben benzoësaurem Kali, aber ohne Wasserstoffentwicklung, bei der Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Bittermandelöl. Er ist eine farblose Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und bei  $+204^{\circ}C$ . siedet. Durch gelinde erwärmte Salpetersäure wird er in Bittermandelöl,  $C^{14}H^{12}O^2$ , das also das Aldehyd dieses Alkohols ist, durch Chromsäure in Benzoësäure verwandelt. Schwefelsäure verharzt denselben; durch Destillation mit Benzoësäureanhydrid und starke Abkühlung des Destillats erhält man den benzoësauren Benzoëäther,  $C^{14}H^{14}O \cdot C^{14}H^{10}O^3$ , als weisse Nadeln, die bei  $+20^{\circ}C$ . schmelzen und sich dann lange in einem ölig-flüssigen Zustande erhalten. Die Chlorverbindung des Benzoëätherradicals,  $C^{14}H^{14}Cl^2$ , wird durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Benzoëalkohol dargestellt. Es ist eine stark riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, über  $+180^{\circ}C$ . siedet und durch Kalihydrat in Chlorkalium und Benzoëalkohol zersetzt wird.

### 12. Das Styron (Zimmtalkohol).

Das Styron,  $C^{18}H^{20}O^2$ , dessen Entstehung und Eigenschaften Seite 391 aufgeführt sind, ist das Hydrat eines hypothetischen Oxys, des Styryloxyds,  $C^{18}H^{18}O$ , das im Styracin (S. 394) an Zimmtsäure gebunden ist. Das Styracin verhält sich wie ein zusammengesetzter Aether, indem es durch kochende Kalilauge in Zimmtsäure und Styryloxyhydrat oder Styron zerfällt. Man kann es daher als zimmtsäures Styryloxyd (zimmtsäuren Zimmtäther),  $C^{18}H^{18}O \cdot C^{18}H^{14}O^3$ , betrachten.

### 13. Das Glycerin.

Das Glycerin (Glycerioxyhydrat),  $C^6H^{16}O^6$ , ist schon Seite 375 und 379 beschrieben worden. Durch Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Sättigen mit kohlen-saurer Kalkerde erhält man glycerioxydschwefelsäure Kalkerde, aus der Oxalsäure die Glycerioxydschwefelsäure (Glycerinschwefelsäure),  $\dot{H}C^6H^{14}O^5\ddot{S}^2$ , als leicht lösliche, nicht krystallisirbare, beim Abdampfen leicht in Glycerin und Schwefelsäure zerfallende Säure abscheidet. Sie giebt mit Basen leicht lösliche Salze, unter denen das Kalksalz krystallisirbar ist. Ebenso entsteht durch Vermischen von fester Phosphorsäure mit Glycerin Glycerioxydphosphorsäure (Glycerinphosphorsäure),  $\dot{H}^2C^6H^{14}O^5\ddot{P}$ , die durch Sättigen mit kohlen-saurem Baryt und Zersetzen durch Schwefelsäure zwar isolirt, aber auch nur schwierig eingedampft werden kann, da sie ebenfalls sich leicht in

Glycerin und Phosphorsäure zerlegt. Ihr Kalksalz, das auch löslich ist, schlägt sich beim Erwärmen in glänzenden Blättchen nieder. Das in diesen den Aethersäuren entsprechenden Verbindungen enthaltene Glyceryloxyd,  $C^6 H^{14} O^5$ , das der Aether des Glycerins sein würde, ist bis jetzt noch nicht isolirt worden. Man kennt nur ein chlorhaltiges Substitutionsproduct desselben, das Chlorhydrin,  $C^6 H^{14} O^4 Cl^2$ , das durch Sättigen des Glycerins mit Chlorwasserstoffgas, längeres Erwärmen auf  $+ 100^{\circ} C.$ , Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, Ausziehen mit Aether und Verdunsten des letztern dargestellt wird. Es ist farblos, ölig, schwerer als Wasser, mit Wasser und Aether mischbar, und wird durch Bleioxydulhydrat, wiewohl schwierig, in Chlorblei und Glycerin zersetzt. — Das Glyceryloxyd kann sich indirect mit Säuren, oft, wie es scheint, nur unter Austritt der Elemente des Wassers, zu gepaarten Verbindungen, die den zusammengesetzten Aetherarten entsprechen, vereinigen und zu letztern ist denn auch die Mehrzahl der natürlichen Fette zu rechnen, in denen gewöhnlich das Lipyloxyd (d. i. Glyceryloxyd —  $3\ddot{H}$ ) S. 375, als Paarling angenommen wird. Die künstlichen zusammengesetzten Glyceryläther können aus Glycerin und Säuren durch längeres Erhitzen in verschlossenen Gefässen unter Abscheidung von Wasser erzeugt werden. Es folgen hier einige als Beispiele.

Acetin (essigsäures Glyceryloxyd),  $C^6 H^{14} O^5 C^4 H^6 O^3$ , entsteht bei  $+ 100^{\circ} C.$  aus Essigsäurehydrat und Glycerin durch Austreten von  $2\ddot{H}$ . Es ist eine farblose, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,2 specifischem Gewicht.

Acetidin,  $C^6 H^{12} O^4 C^4 H^6 O^3$ , bildet sich auf dieselbe Weise bei  $+ 200$  bis  $300^{\circ} C.$  unter Verlust von  $3\ddot{H}$ . Es ist farblos, flüssig, wohlriechend, vom specifischen Gewichte 1,18, siedet bei  $+ 280^{\circ} C.$  und giebt mit Barytwasser Essigsäure und Glycerin.

Butyrin (buttersäures Glyceryloxyd),  $C^6 H^{14} O^5 C^8 H^{14} O^3$ , entsteht bei  $+ 200^{\circ} C.$  aus Buttersäurehydrat und überschüssigem Glycerin durch Austritt von  $2\ddot{H}$ . Farbloses Oel von 1,09 specifischem Gewicht.

Butyridin,  $C^6 H^{12} O^4 C^8 H^{14} O^3$ , bei  $+ 200^{\circ} C.$  aus Glycerin und überschüssiger Buttersäure unter Austritt von  $3\ddot{H}$  entstanden, ist ölig, von unangenehmem Geruche und von 1,08 specifischem Gewichte; giebt durch Stehen mit Ammoniak Butyramid.

Valerin (valeriansäures Glyceryloxyd),  $C^6 H^{14} O^5 C^{10} H^{18} O^3$ , entstanden unter Austritt von  $2\ddot{H}$  aus Glycerin und Valeriansäurehydrat bei  $+ 200^{\circ} C.$ , ist ölig, vom specifischen Gewicht 1,1 und wird durch Ammoniak langsam in Valeramid verwandelt.

Monopalmitin (palmitinsäures Glyceryloxyd),  $C^6 H^{14} O^5 C^{32} H^{62} O^3$ , entsteht unter Austritt von  $2\ddot{H}$  beim 24stündigen Erhitzen von Glycerin und Palmitinsäurehydrat; festes, bei  $+ 58^{\circ} C.$  schmelzbares Fett.

Tetrapalmitin,  $C^6 H^{12} O^4 C^{32} H^{62} O^3$ , bei grossem Palmitinsäureüberschuss und  $+ 275^{\circ} C.$  Wärme unter Austritt von  $6\ddot{H}$  gebildet, schmilzt bei  $+ 60^{\circ} C.$ , und ist mit dem im Palmöl vorkommenden Fette identisch.

Margarin (margarinsäures Glyceryloxyd),  $C^6 H^{14} O^5 C^{34} H^{66} O^3$ , beim Erhitzen von Glycerin und Margarinsäure bei  $+ 100^{\circ}$  bis  $200^{\circ} C.$  unter Verlust von  $2\ddot{H}$  entstehend, ist ein bei  $+ 56^{\circ} C.$  schmelzbares Fett.

Monostearin (talgsaures Glyceryloxyd),  $C^6 H^{14} O^5 C^{36} H^{70} O^3$ , wie Monopalmitin gebildet, ist ein krystallinisches, bei  $+ 61^{\circ} C.$  schmelzbares Fett.

Tetrestearin,  $C^6 H^{14} O^5 C^{36} H^{70} O^3$ , wie Tetrapalmitin erzeugt, schmilzt bei  $+ 62^{\circ} C.$  und stimmt mit dem im Talg vorkommenden Fette überein.

Elain (ölsaures Glyceryloxyd),  $C^6 H^{14} O^5 C^{36} H^{66} O^3$ , durch Erhitzen von Glycerin mit Oelsäure bei  $+ 200^{\circ} C.$  unter Abscheidung von  $2\bar{H}$  entstanden, ist ölig, vom specifischen Gewicht 0,95.

Benzoëicin (benzoësaures Glyceryloxyd),  $C^6 H^{14} O^5 C^{14} H^{10} O^3$ , entsteht unter Verlust von  $2\bar{H}$  aus Glycerin und Benzoësäurehydrat bei  $+ 275^{\circ} C.$  Es ist zähflüssig, blassgelb, vom specifischen Gewicht 1,23; durch Ammoniak wird es in Benzamid verwandelt.

Sebin (sebinsaures Glyceryloxyd),  $2C^6 H^{14} O^5 C^{20} H^{32} O^6$ , bildet sich aus Glycerin und Sebinsäure bei  $+ 200^{\circ} C.$  unter Austritt von  $4\bar{H}$  und ist krystallisirbar.

## XII. Die organischen Basen.

Die organischen Basen sind Verbindungen, welche sich, wie die Metall-oxyde, mit anorganischen und organischen Säuren vereinigen und damit Salze liefern, die sich ganz so wie anorganische Salze durch einfache und doppelte Wahlverwandtschaft unter Abscheidung der unveränderten Bestandtheile zersetzen lassen. Hinsichtlich der Stärke ihres Verwandtschaftsgrades zu den Säuren sind sie den anorganischen Basen ganz an die Seite zu setzen; so wie unter diesen stärkere und schwächere sich finden, giebt es auch solche unter jenen, und zwar stehen die stärkeren organischen selbst den stärksten anorganischen Basen in ihren basischen Eigenschaften wenig nach. Daher nannte man denn auch früher die organischen Basen Alkaloide.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die organischen Basen theils flüssige, theils feste Körper, meist ohne Farbe, theils flüchtig ohne Zersetzung, theils nichtflüchtig oder durch Erhitzung zerstörbar. Sie sind bisweilen von alkalischem Geschmack, häufig bitter und seltener geschmacklos, salzig oder süß.

Alle organischen Basen enthalten Kohlenstoff oder Wasserstoff, wozu bei vielen noch Stickstoff, bei andern ausser diesen noch Sauerstoff hinzukommt. Aber es giebt auch Basen, welche keinen Stickstoff, sondern Selen, Phosphor oder ein Metall und ausserdem Sauerstoff, und solche, die neben dem Stickstoff Schwefel und bisweilen auch noch Sauerstoff enthalten. Die organischen Basen lassen sich theils als den Alkalien ähnliche Oxyde betrachten, deren Radicale grösstentheils darstellbar sind, und dann vereinigen sie sich direct mit Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren unter Wasserabscheidung und Erzeugung wahrer Sauerstoff- und Haloidsalze; theils sind sie dem Ammoniak vergleichbar, indem sie ohne Wasserabscheidung sich mit dem Säurehydrat oder der Wasserstoffsäure verbinden und also in der Verbindung sich dem Ammoniumoxyd oder Ammonium analog verhalten. Die letztere Klasse ist die bei weitem grössere. Als charakteristisches, die Aehnlichkeit der organischen Basen mit den Alkalien und dem Ammoniak noch weiter bestätigendes Verhalten sind die meist schwer löslichen gelben Doppelsalze zu betrachten, welche jene wie diese mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid liefern.



Die organischen Basen finden sich zum Theil in den Pflanzen und sind oft Ursache der giftigen oder heilkräftigen Wirkungen derselben; einige kommen auch im Thierkörper vor, eine grosse Anzahl aber kann nur künstlich erzeugt werden. Die natürlichen Basen sind meistens an organische Säuren gebunden.

#### A. Stickstofffreie Basen.

Die Radicale der stickstofffreien organischen Basen, deren keine in der Natur vorkommt, sind phosphor-, selen- oder metallhaltige Alkoholradicale, worauf sich auch ihre Namen beziehen; sie sind meistens isolirt dargestellt worden.

Selenäthyl,  $C^4H^{10}Se$ , durch Destillation einer concentrirten Lösung von Selenkalium mit äthyloxydschwefelsaurem Kali erhalten, ist flüssig, blassgelb, von höchst ekelhaftem Geruche, schwerer als Wasser und nicht damit mischbar, brennbar unter Entwicklung rother Selendämpfe. Durch Salpetersäure wird es als salpetersaures Selenäthyloxyd,  $C^4H^{10}SeO\ddot{N}$ , aufgelöst, das sich beim Abdampfen zersetzt; Salzsäure fällt aus der Auflösung Chlorselenäthyl,  $C^4H^{10}SeCl^2$ , als blassgelbe Flüssigkeit, die im Wasser untersinkt, sich auch etwas darin löst, in Ammoniak aber leicht löslich ist.

Telluräthyl,  $C^4H^{10}Te$ , durch Destillation von Tellurkalium mit äthyloxydschwefelsaurem Kali, ist flüssig, tief rothgelb, von sehr üblem Geruche, schwerer als Wasser, leicht entzündlich und mit Verbreitung eines weissen Rauches von telluriger Säure verbrennend. Es löst sich in Salpetersäure, woraus Salzsäure farbloses, ölförmiges, schweres Chlortelluräthyl,  $C^4H^{10}TeCl^2$ , fällt. Aus der Lösung des letztern in Ammoniak krystallisirt in glänzenden Säulchen Telluräthyloxychlorid,  $C^4H^{10}TeO + C^4H^{10}TeCl^2$ , das in Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht auflöslich ist. Aus den Auflösungen beider vorhergehenden Körper fällt Jodwasserstoff pommeranzengelbes, schmelzbares, aus heissem Alkohol krystallisirendes Jodtelluräthyl,  $C^4H^{10}TeJ^2$ . Durch Digestion des Oxychlorids mit schwefelsaurem und oxalsaurem Silberoxyd erhält man krystallisirbare Salze des Telluräthyloxyds mit Schwefelsäure und Oxalsäure, von denen ersteres in Wasser leicht, letzteres schwer löslich ist. Durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Barythydrat wird das Telluräthyloxyd frei und löst sich in Wasser, das dadurch stark alkalische Reaction annimmt, zersetzt sich aber beim Abdampfen.

Kakodyl (Arsenikdimethyl),  $C^4H^{12}As^2$ , entsteht durch Erhitzen von Kakodylchlorür mit Zink bis auf  $+110^{\circ}C$ . unter Abschluss der Luft, ist flüssig, farblos, von ekelhaftem Geruche, schwerer als Wasser, bei  $-6^{\circ}C$ . krystallisirend, bei  $+170^{\circ}C$ . siedend. Es ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether. An der Luft entzündet es sich von selbst und verbrennt mit weissem Rauche von arseniger Säure. Bei beschränktem Luftzutritt oxydirt es sich allmählig zu Kakodyloxyd und Kakodylsäure. In der Glühhitze zerfällt es in Arsenik, Sumpfgas und ölbildendes Gas. Kakodyloxyd,  $C^4H^{12}As^2O$ , bildet sich ausserdem durch trockene Destillation von essigsaurem Natron mit arseniger Säure, und ist eine farblose, sehr übel riechende, giftige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, sich nicht darin auflöst, aber in Alkohol und Aether löslich ist; und bei  $+150^{\circ}C$ . siedet.

An der Luft entzündet es sich von selbst. Es vereinigt sich mit Säuren zu schwierig krystallisirbaren Salzen. Kakodylsäure,  $\frac{1}{2} C^4 H^{12} As^2 O^3$ , entsteht durch Eintragen von Quecksilberoxyd in Kakodyloxyd unter Wasser so lange, bis aller Geruch verschwunden ist. Sie bildet farb- und geruchlose Krystalle von saurem Geschmack, ist nicht giftig und in Wasser und Alkohol löslich. Sie giebt mit Basen Salze, die zum Theil krystallisirbar sind. Kakodylchlorid,  $C^4 H^{12} As^2 Cl^2$ , erzeugt sich beim Zusammenkommen von Kakodyloxyd mit Chlorwasserstoffgas, ist farblos, flüssig, von durchdringendem Geruche, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Kakodylsuperchlorid,  $C^4 H^{12} As^2 Cl^6$ , aus Kakodylsäure und Chlorwasserstoff entstehend, ist farblos, flüssig, geruchlos. Kakodylsulfuret,  $C^4 H^{12} As^2 S$ , durch Destillation von Kakodylchlorid mit Schwefelkalium bereitet, ist farblos, flüssig, von sehr unangenehmem Geruche, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Kakodylsulfid,  $C^4 H^{12} As^2 S^3$ , durch Auflösen von Schwefel in vorigem erhalten, krystallisirt in farblosen Krystallen, riecht übel und ist auch in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich. Beim Erhitzen zerfällt es in Schwefel und Kakodylsulfuret.

Arsendiäthyl,  $C^8 H^{20} As^2$ , wird durch Destillation eines Gemenges von Sand mit Arseniknatrium und Jodäthyl erhalten, und durch fractionirte Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre von dem gleichzeitig erzeugten Arseniktriäthyl getrennt. Es ist eine schwach gelblich gefärbte, sehr unangenehm knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die bei  $+ 190^0$  C. siedet, schwerer als Wasser und darin unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether ist. Entzündet sich leicht an der Luft von selbst. Es reducirt aus salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber, verbindet sich direct mit Salzbildnern und Schwefel und löst sich in Salpetersäure und concentrirter heisser Schwefelsäure als Oxydsalz.

Arsentriäthyl,  $C^{12} H^{30} As^2$ , das mit vorigem zugleich entsteht, ist farblos, flüssig, unangenehm knoblauchartig riechend, bei  $+ 140^0$  C. siedend, schwerer als Wasser und darin unlöslich, mischbar mit Alkohol und Aether. Es raucht an der Luft, indem es sich erhitzt, wird von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure zu Oxydsalzen gelöst, reducirt aber nicht die Silberlösung. Arsentriäthyloxyd,  $C^{12} H^{30} As^2 O^2$ , erzeugt sich beim langsamen Verdunsten der Aetherlösung des Radicals an der Luft, ist schwach gelblich, ölig, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, reagirt nicht auf Lackmuspapier, giebt aber mit Salpetersäure ein krystallisirbares, zerfließliches Salz. Schwefelarsentriäthyl,  $C^{12} H^{30} As^2 S^2$ , durch Kochen der ätherischen Radicallösung mit Schwefel erhalten, ist krystallisirbar und in heissem Wasser und Alkohol und kochendem Aether löslich.

Arsenäthylum,  $C^{16} H^{40} As^2$ , entsteht beim Vermischen von Arsentriäthyl mit Jodäthyl, wodurch Jodarsenäthylum gebildet wird, mittelst dessen die übrigen Verbindungen darstellbar sind. Das Radical selbst ist noch nicht isolirt worden. Arsenäthylumoxyd,  $C^{16} H^{40} As^2 O$ , wird in wässriger Lösung erhalten, wenn man eine Lösung des Jodarsenäthylums mit Silberoxyd digerirt; abgedampft ist es eine weisse, stark alkalisch reagierende Masse, die schnell aus der Luft Kohlensäure und Wasser anzieht, und aus den Salzen des Ammoniaks, der Erden und schwermetallischen Oxyde die Basen abscheidet. Jodarsenäthylum,  $C^{16} H^{40} As^2 J^2$ , krystallisirt

in farblosen Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether aber unlöslich. Gegen Salpeter- und Schwefelsäure verhält es sich wie Jodkalium. Chlorarsenäthylum,  $C^{16}H^{40}As^2Cl^2$ , aus dem Oxyd und Salzsäure entstehend, giebt zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether unlösliche Krystalle. Die Haloid- und Sauerstoffsalze des Arsenäthylums schmecken bitter.

Stibmethyl,  $C^6H^{18}Sb^2$ , sowie Arsendiäthyl, aus Antimonkalium und Jodmethyl dargestellt, ist eine farblose, eigenthümlich riechende, schwere Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich und in Aether leicht löslich ist, an der Luft raucht und sich dann entzündet, und Verbindungen eingeht, welche denen des gleich zu erwähnenden Stibäthyls analog und sehr ähnlich sind.

Stibmethylum,  $C^8H^{24}Sb^2$ , ist bis jetzt noch nicht isolirt, aber in dem Jodstibmethylum enthalten, das sich durch Einwirkung von Stibmethyl auf Jodmethyl erzeugt und gewöhnlich auch bei der Darstellung des Stibmethyls gewonnen wird. Stibmethylumoxyd,  $C^8H^{24}Sb^2O$ , durch Digestion einer Auflösung von Jodstibmethylum mit Silberoxyd erhalten, ist weiss, krystallinisch, ätzend und stark basisch reagirend, zerfliesslich unter Kohlensäureanziehung und sehr wenig flüchtig. Gegen Salze verhält es sich im Allgemeinen wie Kali und verbindet sich mit Basen zu Salzen, die leicht löslich und zum Theil krystallisirbar sind. Chlor-, Brom- und Jodstibmethylum sind krystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich, von salzig bitterm Geschmacke. Ersteres giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der sich gegen Lösungsmittel wie Kaliumplatinchlorid verhält. Schwefelstibmethylum,  $C^8H^{24}Sb^2S$ , wird durch Sättigen einer Oxydlösung mit Schwefelwasserstoff, Zusetzen einer gleichen Menge Oxydlösung und Abdampfen unter Luftabschluss erhalten. Es ist ein grünes, widrig riechendes, in Wasser und Weingeist lösliches, in Aether unlösliches Pulver.

Stibäthyl,  $C^{12}H^{30}Sb^2$ , wird aus Antimonkalium und Jodäthyl auf dieselbe Weise wie das Stibmethyl dargestellt. Es ist farblos, dünnflüssig, unangenehm zwiebelartig riechend, schwerer als Wasser, siedet bei  $+159^{\circ}C$ , ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft raucht es und entzündet sich dann von selbst. Eine alkoholische Lösung verwandelt sich beim langsamen Verdunsten an der Luft in Stibäthyl oxyd,  $C^{12}H^{30}Sb^2O^2$ , das als zähe, farblose, amorphe, luftbeständige, in Wasser und Alkohol leicht-, in Aether schwer lösliche Masse zurückbleibt. Letztere verbindet sich mit 2-Mischungsgewichten Säure zu löslichen, krystallisirbaren Salzen. Chlorstibäthyl,  $C^{12}H^{30}Sb^2Cl^4$ , aus Stibäthyl und starker Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung entstehend, ist farblos, flüssig, schwerer als Wasser und darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; ihm ähnlich ist das Bromstibäthyl. Jodstibäthyl,  $C^{12}H^{30}Sb^2J$ , wird aus einer alkoholischen Stibäthyllösung und Jod gewonnen und krystallisirt in farblosen Nadeln, die in Wasser und besser in Alkohol und Aether löslich sind. Die genannten Haloidsalze haben bittern Geschmack. Schwefelstibäthyl,  $C^{12}H^{30}Sb^2S^2$ , entsteht durch Kochen einer Aetherlösung des Stibäthyls mit Schwefel, krystallisirt in feinen, glänzendweissen Krystallen, die unangenehm riechen und schmelzbar sind.

Stannäthyl,  $C^4H^{10}Sn$ , wird aus der Lösung eines Stannäthylsalzes durch Zink abgeschieden, und ist ein gelbes, schweres Oel, das in Wasser

unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist und durch Kochen sich zersetzt. An der Luft absorbirt es schnell Sauerstoff und verwandelt sich in Stannäthyloxyd,  $C^4 H^{10} Sn O$ , das man auch durch Ammoniak aus den Salzen des Stannäthyls fällen kann. Letzteres ist ein weisses, amorphes, schwach ätherartig riechendes Pulver, das in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und alkalischen Laugen löslich ist. Es verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Mit Salzsäure giebt es Chlorstannäthyl,  $C^4 H^{10} Sn Cl^2$ , das in farblosen Nadeln krystallisirt, in Aether und heissem Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich und flüchtig ist. Jodstannäthyl,  $C^4 H^{10} Sn J^2$ , wird durch Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodäthyl und Zinn, oder durch Erhitzung beider in einer verschlossenen Röhre auf etwa  $+ 160^\circ C.$  erhalten. Es bildet strohgelbe Nadeln, die sich der Chlorverbindung ähnlich verhalten.

Stannmethyl,  $C^2 H^6 Sn$ , ist bis jetzt noch nicht isolirt, giebt aber dem vorigen analoge Verbindungen. Durch Erhitzen von Jodäthyl mit Zinn bis zu  $+ 160^\circ C.$  erhält man eine feste Masse, die man der Destillation unterwirft und das zuletzt übergehende krystallinisch Erstarrende für sich sammelt. Es ist dies Jodstannmethyl,  $C^2 H^6 Sn J^2$ , das in Wasser ziemlich, in Alkohol besser und sehr leicht in Aether löslich und schmelzbar ist. Das daraus durch Ammoniak fällbare Oxyd ist in seinen Eigenschaften dem Stannäthyloxyd völlig ähnlich.

Plumbäthyl,  $C^{12} H^{30} Pb^2$ , ist noch nicht isolirt, aber entsteht mit andern Körpern gemengt bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von 1 Theil Natrium mit 6 Blei. Wird die Masse in Alkohol gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd so lange versetzt, als noch Silber reducirt wird, das entstandene salpetersaure Salz durch alkoholische Kalilösung zersetzt, mit Aether geschüttelt und dieser verdunstet, so bleibt das Plumbäthyloxyd,  $C^{12} H^{30} Pb^2 O$ , als weisses, krystallinisches Hydrat zurück. Es ist ätzend, stark alkalisch, flüchtig, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich, zieht Kohlensäure aus der Luft an und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze.

Bistriäthyl,  $C^{12} H^{30} Bi^2$ , entsteht beim Zusammenkommen von Wismuthkalium (aus Wismuth und Weinstein durch Glühen bereitet) mit Jodäthyl und wird durch Ausziehen der Masse mit Aether unter Luftabschluss und Abdestilliren der mit Wasser versetzten Aetherlösung gewonnen. Es ist farblos, dünnflüssig, von unangenehmem Geruche, schwerer als Wasser, zersetzt sich schon bei  $+ 50^\circ C.$  und explodirt heftig durch Erhitzen bis auf  $+ 150^\circ C.$  An der Luft bildet es gelben Rauch und entzündet sich dann von selbst. Seine Verbindungen mit Jod und Schwefel enthalten noch Jod- und Schwefelwismuth gebunden.

Hydrargyräthyl,  $C^4 H^{10} Hg^2$ , kennt man noch nicht isolirt, wird aber als Chlorverbindung erhalten, wenn man so lange zu einer alkoholischen Bistriäthyllösung eine Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol mischt, bis ein Tropfen des Gemisches in einer Quecksilberchloridlösung keinen Niederschlag mehr hervorbringt, und dann gelinde abdampft. Chlorhydrargyräthyl,  $C^4 H^{10} Hg^2 Cl^2$ , krystallisirt in lebhaft perlmutterglänzenden Blättchen, die schon bei  $+ 40^\circ C.$  sublimiren, ist in Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in heissem Alkohol. Durch Schütteln einer heissen alkoholischen Lösung dieses Salzes mit Silberoxyd entsteht Chlorsilber und eine Auflösung von Hydrargyräthyloxyd,  $C^4 H^{10} Hg^2 O$ , aus welcher dieses durch Ab-

destilliren des Alkohols und Trocknen unter der Luftpumpe als Hydrat gewonnen werden kann. Es ist ein ölförmiger, farbloser Körper, ohne Geruch, sich zwischen den Fingern schlüpfrig anführend, ätzend, stark alkalisch reagirend, in Wasser und Alkohol leicht löslich; es zersetzt Ammoniak- und Metallsalze wie ein Alkali und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze. Brom- und Jodhydrargyräthyl sind der Chlorverbindung ähnlich, Schwefelhydrargyräthyl,  $C^4 H^{10} Hg^2 S$ , ein gelblichweisses, in Alkohol schwer lösliches Pulver, das sich sehr leicht zersetzt.

Hydrargyromethyl,  $C^2 H^6 Hg^2$ , ist bis jetzt noch nicht isolirt worden, aber als Jodverbindung gewonnen durch Einwirkung von Sonnenlicht auf Jodmethyl und Quecksilber und Ausziehen mit Aether. Jodhydrargyromethyl,  $C^2 H^6 Hg^2 J^2$ , krystallisirt in weissen Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich, in Aether leicht löslich sind und bei  $+143^{\circ}C$ . unverändert sublimiren. Alkalien zersetzen es in Jodmetall und Hydrargyromethoxyd, das durch das Alkali gelöst wird.

Zinkmethyl,  $C^2 H^6 Zn$ , entsteht beim Erhitzen von Jodmethyl mit Zink in einer luftleeren, verschlossenen Glasröhre bis auf  $+150^{\circ}C$ ., wobei sich unter Gasentwicklung (Methyl) das Zink löst, und Krystalle von Jodzink und das Zinkmethyl als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit aussondern, die man nach dem Abkühlen und Oeffnen der Röhre durch Destillation in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas von Jodzink trennt. Das Zinkmethyl ist sehr flüchtig, von unerträglichem Geruche, entzündet sich sogleich an der Luft und brennt mit weissem Rauche, zersetzt Wasser mit grösster Heftigkeit und Feuererscheinung, bei gemässiger Einwirkung erhält man Zinkoxyd und Methylwasserstoff (Grubengas). Man kennt noch keine Verbindungen desselben.

Zinkäthyl,  $C^4 H^{10} Zn$ , wird ganz so wie voriges aus Jodäthyl und Zink dargestellt und ist farblos, flüssig, von durchdringendem Geruche, minder flüchtig als Zinkmethyl, entzündet sich nur in grösseren Mengen von selbst an der Luft, lässt sich direct mit Chlor, Brom und Jod verbinden und zerfällt mit Wasser in Zinkoxyd und Aethylwasserstoff.

Zinkamyl,  $C^{10} H^{22} Zn$ , auf dieselbe Weise wie vorige aus Jodamyl und Zink bereitet, ist farblos, flüssig, an der Luft rauchend ohne sich zu entzünden, und wird durch Wasser in Zinkoxyd und Amylwasserstoff zersetzt. Bis jetzt sind keine Verbindungen desselben mit andern Stoffen hergestellt worden.

## B. Stickstoffhaltige Basen.

### a. Sauerstofffreie Basen.

#### 1. Ammoniakbasen.

Die hierher gehörigen flüchtigen organischen Basen können mit dem Ammoniak  $= H^6 N^2$  verglichen werden, an welches auch theilweise ihre Eigenschaften erinnern. Sie lassen sich als Ammoniak betrachten, in welchem 1, 2 oder 3 Aequivalente Wasserstoff durch 1, 2 oder 3 Mischungsgewichte eines organischen Radicals (meist Alkoholradicale) ersetzt sind, so dass 2, 1 oder kein Aequivalent Wasserstoff neben dem Stickstoff zurückbleiben, wodurch die entstandenen Verbindungen den Amidin, Imidin oder Nitrilen in der Mischung

vergleichbar gemacht werden. Daher kann man diese Klasse von Basen in Amid-, Imid- und Nitrilbasen abtheilen.

Die Ammoniakbasen verbinden sich, wie das Ammoniak, mit Wasserstoffsäuren ohne Wasserabscheidung zu Salzen; die Chlorwasserstoffverbindungen geben auch mit Platinchlorid gelbe schwerlösliche, in der Mischung dem Platinsalmiak entsprechende Doppelhaloidsalze; endlich nehmen die Ammoniakbasen, ebenso wie das Ammoniak, bei der Vereinigung mit Sauerstoffsäuren ein Mischungsgewicht unaustreibbaren Wassers auf.

Unter den Ammoniakbasen ist bis jetzt nur eine in der Natur gefunden, die meisten künstlich erzeugt worden. Die Methode ihrer Darstellung besteht vorzüglich in der Erhitzung der Jodverbindungen der Radicale mit Ammoniak in einer verschlossenen Röhre, und Zersetzung des erhaltenen jodwasserstoffsäuren Salzes durch eine stärkere Basis, Silberoxyd u. s. w. Zum Theil entstehen sie auch aus den cyansauren Aetherarten der Alkoholradicale durch Kochen mit Kalilösung, wobei sie in Kohlensäure und Ammoniakbase ebenso zerfallen wie das Cyansäurehydrat mit Wasser sich in Kohlensäure und Ammoniak umsetzt (S. 143).

#### α. Amidbasen.

Sie lassen sich, wie oben angegeben, als Ammoniak ansehen, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch 1 Mischungsgewicht eines organischen Radicals ersetzt ist, also auch als Amidverbindungen dieses Radicals. Diejenigen unter ihnen, welche Alkoholradicale enthalten, entstehen durch Erhitzen der Jodverbindung des Radicals mit Ammoniak, wie eben erwähnt; ausserdem erzeugen sie sich durch die trockene Destillation stickstoffhaltiger Pflanzen- und Thierkörper, wesshalb sie auch im Steinkohlen- und Thiertheer gefunden werden (vergl. S. 358 und 374). Einige der bekannten Amidbasen sind folgende.

Methylamin,  $C^2 H^{10} N^2 = (C^2 H^6. H^4) N^2$ , wird durch Erhitzen von Jodmethyl mit Ammoniak in einer verschlossenen Röhre auf  $+ 100^{\circ} C.$  und gelindes Erwärmen des gewonnenen jodwasserstoffsäuren Methylamins mit Kalilauge, oder durch Kochen von cyanursäurem Methyloxyd mit Kalilauge (s. S. 455), dargestellt und kommt im Steinkohlentheer und Knochenöl vor. Es ist ein farbloses, unangenehm ammoniakalisch riechendes Gas, vom specifischen Gewichte 1,08, unter  $+ 0^{\circ} C.$  flüssig, reagirt alkalisch, erzeugt mit Salzsäure weissen Nebel, und brennt entzündet mit gelblicher Flamme. Erhitztes Kalium zersetzt das Gas in Cyankalium und Wasserstoffgas. Wasser verschluckt davon sein 1100faches Volum und wird dadurch alkalisch reagirend und ätzend. Die Lösung fällt Metallsalze; der in Zink- und Kupfersalzen erzeugte Niederschlag löst sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf, der in Kobalt- und Nickelsalzen hervorgebrachte aber nicht. Salzsäure giebt mit Methylamin chlorwasserstoffsäures Methylamin,  $C^2 H^{10} N^2 \cdot H Cl$ , das in farblosen, zerfliesslichen, schmelzbaren und sublimirbaren Krystallen anschießt und mit Platinchlorid ein schwerlösliches, in gelben Schuppen krystallisirendes Doppelsalz,  $C^2 H^{10} N^2 \cdot H Cl + Pt Cl_2$ , liefert. Die Sauerstoffsalze des Methylamins sind leicht löslich.

Aethylamin,  $C^4 H^{14} N^2 = (C^4 H^{10}. H^4) N^2$ , wie voriges aus Jodäthyl und Ammoniak dargestellt, ist eine farblose, dünnflüssige, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, von 0,7 specifischem Gewichte, siedet bei  $+ 18^{\circ} C.$ , ist brennbar, mit Wasser mischbar, alkalisch reagirend und ätzend, und zer-

setzt Ammoniak- und Metallsalze. Mit Salzsäure und Sauerstoffsäuren giebt es zum Theil krystallisirbare, zerfliessliche Salze.

Propylamin,  $C^6 H^{18} N^2 = (C^6 H^{14}. H^4) N^2$ , das im Knochenöl vorkommt, ist mit dem Trimethylamin metamerisch.

Butylamin,  $C^8 H^{22} N^2 = (C^8 H^{18}. H^4) N^2$ , auch im Knochenöl enthalten, ist farblos, dünnflüssig, von stechendem und unangenehmem Geruche, siedet bei  $+ 80^{\circ} C.$ , ist leichter als Wasser und mischbar mit demselben, mit Alkohol und Aether, reagirt stark alkalisch, zersetzt Metallsalze, giebt mit Salzsäure weisse Nebel und mit Säuren krystallisirbare, lösliche, flüchtige und luftbeständige Salze.

Amylamin,  $C^{10} H^{26} N^2 = (C^{10} H^{22}. H^4) N^2$ , entsteht wie Methylamin aus Jodamyl und Ammoniak, und ist farblos, dünnflüssig, ammoniakalisch riechend, vom specifischen Gewichte 0,75, bei  $+ 95^{\circ} C.$  siedend, stark alkalisch reagirend, und verhält sich gegen Metallsalze im Allgemeinen wie die Vorigen. Durch Kohlensäureanziehung giebt es ein krystallinisches, kohlen-saures Salz, mit Säuren überhaupt krystallisirbare und lösliche Salze.

Anilin (Phänylamin),  $C^{12} H^{14} N^2 = (C^{12} H^{10}. H^4) N^2$ , bildet sich auf vielerlei Weise, namentlich durch trockene Destillation des Indigos, der Anthranilsäure (S. 412) und der Steinkohlen (S. 374), durch Destillation von Isatin oder Isatinsäure (S. 411) mit Kalihydrat, durch Erhitzung von Phänylsäure (S. 425) mit Ammoniak auf  $+ 200^{\circ} C.$ , und durch Destillation von Nitrobenzol (S. 388) mit Schwefelammonium. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruche, dem specifischen Gewichte 1,02, dem Siedepunkte von  $+ 182^{\circ} C.$ , in Berührung mit der Luft sich allmählig bräunend. In Wasser ist es wenig löslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Chlorkalk färbt es sich purpurviolett, mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure tief blau. Durch salpetrige Säure zersetzt es sich in Phänylsäure, Wasser und Stickstoff, durch kochende Salpetersäure in Trinitro-phänylsäure. Mit Säuren giebt es lösliche und krystallisirbare Salze.

Das Anilin ahmt darin das Ammoniak nach, dass es Verbindungen giebt, die sich mit den Amidn, Amidsäuren und Imiden (S. 440) vollkommen vergleichen lassen, insofern man sie als neutrale Anilinsalze betrachten kann, aus denen  $2\bar{H}$  (bei zweibasischen Säuren  $4\bar{H}$ ), oder als zweifach-saure Salze, aus denen 2 oder  $4\bar{H}$  ausgetreten sind. Den Nitrilen (S. 440) entsprechende Verbindungen können deshalb von Anilin nicht abgeleitet werden, weil letzteres als Phänylamin nur 2, und nicht wie das Ammoniak 3 Aequivalente abgebbaren Wasserstoffs enthält. Man nennt die auf jene Weise aus dem Anilin entstandenen Verbindungen Anilide, Anilidsäuren und Anile. Als Beispiele davon mögen folgende dienen. Oxanilid,  $C^{14} H^{12} N^2 O^2 = C^{12} H^{12} N^2 \cdot C^2 O^2$ , entsteht durch Erhitzen von neutralem oxalsaurem Anilin, und bildet perlmutterglänzende, bei  $+ 245^{\circ} C.$  schmelzende, in höherer Temperatur sublimirende, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Blättchen. Durch Kochen mit Kalilösung giebt es Oxalsäure und Anilin. Succinanilid,  $C^{32} H^{32} N^4 O^4 = 2C^{12} H^{12} N^2 \cdot C^8 H^8 O^4$ , entsteht durch Erhitzen von bernsteinsäurem Anilin, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei  $+ 220^{\circ} C.$ , ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, und giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Anilin. Oxanilidsäure,  $\bar{H} C^{16} H^{12} N^2 O^5 = \bar{H} C^2 O^3 + C^{12} H^{12} N^2 \cdot C^2 O^2$ , entsteht durch Schmelzen von Anilin

mit überschüssiger Oxalsäure, Auskochen mit Wasser und Eindampfen, wodurch man Krystalle von oxanilidsaurem Anilin erhält, die durch Barytwasser in Barytsalz verwandelt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt werden. Sie krystallisirt in farblosen Blättern, ist wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Alkohol, giebt beim Kochen mit alkalischen Lösungen und verdünnten Säuren Anilin und Oxalsäure, und eben so, wie die Isatinsäure (S. 411), mit der sie isomerisch ist, beim Schmelzen mit Kalihydrat Anilin. Succinanilidsäure,  $\text{H} \text{C}^{20} \text{H}^{20} \text{N}^2 \text{O}^6 = (\text{H}, \text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{N}^2) \text{C}^8 \text{H}^8 \text{O}^6$ , entsteht beim Kochen von Succinanil mit Ammoniak, und krystallisirt in Blättchen, die bei  $+ 157^\circ \text{C}$ . schmelzen, in höherer Temperatur in Wasser und Succinanil zerfallen, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und beim Schmelzen mit Kalihydrat Anilin geben. Succinanil,  $\text{C}^{20} \text{H}^{18} \text{N}^2 \text{O}^4 = \text{C}^{12} \text{H}^{10} \text{N}^2 \text{C}^8 \text{H}^8 \text{O}^4$ , wird durch Erhitzen von Anilin mit Bernsteinsäure und Auskochen mit Wasser, woraus es krystallisirt, erhalten. Es krystallisirt in feinen Nadeln, die bei  $+ 155^\circ \text{C}$ . schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren, ist unlöslich in kaltem, löslich in kochendem Wasser und besser noch in Alkohol und Aether, und giebt mit Kalihydrat geschmolzen Anilin.

Das Anilin erzeugt mit Salzbildnern und Untersalpetersäure (salpetersaure salpetrige Säure s. S. 383) Verbindungen, in denen diese Stoffe für Wasserstoff substituirt sind, und die sich noch wie Basen verhalten. Chloranilin,  $\text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{Cl}^2 \text{N}^2$ , entsteht durch Destillation von Chlorisatin (S. 412) mit sehr starker Kalilauge, krystallisirt in Achtfächern, riecht anilinähnlich, schmilzt bei  $+ 57^\circ \text{C}$ ., lässt sich mit Wasser unverändert destilliren, ist schwer löslich in Wasser, leicht auflöslich in Alkohol und Aether, und giebt krystallisirbare sauer reagirende Salze. Bromanilin,  $\text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{Br}^2 \text{N}^2$ , ist dem Vorigen ähnlich. Jodanilin,  $\text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{J}^2 \text{N}^2$ , entsteht aus Anilin und Jod, welche zusammen jodwasserstoffsäures Jodanilin erzeugen, das durch Salzsäure zersetzt und mit Ammoniak gefällt die freie Basis giebt. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei  $+ 54^\circ \text{C}$ . schmelzen, in höherer Temperatur sich verflüchtigen, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und krystallisirbare, schwer lösliche Salze liefern. Nitranilin,  $\text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{N}^4 \text{O}^4$ , erzeugt sich aus Binitrobenzol (aus Benzol, S. 383, durch Behandlung mit Schwefel- und Salpetersäure entstehend) durch Lösen in Alkohol, Sättigen mit Ammoniakgas und dann mit Schwefelwasserstoff, Hinzufügen von Salzsäure, Aufkochen und Filtriren und Zersetzen mit Kali. Es krystallisirt in gelben Nadeln, die bei  $+ 110^\circ \text{C}$ . schmelzen und bei  $+ 285^\circ \text{C}$ . sieden, ist in kaltem Wasser wenig, besser in kochendem, am leichtesten in Alkohol und Aether löslich, und giebt mit Basen lösliche, krystallisirbare und sauer reagirende Salze.

Toluidin (Toluolamin),  $\text{C}^{14} \text{H}^{18} \text{N}^2 = (\text{C}^{14} \text{H}^{14}, \text{H}^4) \text{N}^2$ , entsteht aus Nitrotoluol (S. 383) durch Auflösen desselben in Alkohol, Einleiten von Ammoniak und dann von Schwefelwasserstoffgas und Destillation. Es bildet farblose Krystalle, die aromatisch riechen, bei  $+ 40^\circ \text{C}$ . schmelzen und bei  $+ 198^\circ \text{C}$ . sieden, sich wenig in Wasser lösen und dasselbe schwach alkalisch machen, aber leicht von Alkohol und Aether aufgelöst werden. Seine Salze reagiren sauer und sind krystallisirbar. Es verhält sich dem Anilin homolog.

Cumidin (Cumolamin),  $\text{C}^{18} \text{H}^{26} \text{N}^2 = (\text{C}^{18} \text{H}^{22}, \text{H}^4) \text{N}^2$ , entsteht eben so wie voriges aus Nitrocumol (S. 383), und ist eine farblose, eigenthüm-



lich riechende Flüssigkeit von 0,95 specifischem Gewicht, die unter 0° C. krystallisirt und bei + 225° C. siedet. Es giebt mit Säuren leicht krystallisirende Salze, und ist ebenfalls ein Homologe des Anilins.

### β. Imidbasen.

Sie sind als Ammoniak anzusehen, in welchem 2 Aequivalente Wasserstoff durch 2 Mischungsgewichte eines organischen Radicals (Alkoholradical oder Phänyl) ersetzt sind, oder als Imidverbindungen von binär gepaarten Radicalen. Sie entstehen durch Einwirkung der Jodverbindungen der Radicale auf Amidbasen oder deren Substitutionsproducte, und sind bis jetzt weder in der Natur vorgekommen, noch auf anderweitige Art hervorgebracht worden.

Diäthylamin,  $C^8 H^{22} N^2 = (2C^4 H^{10}. H^2) N^2$ , entsteht in Verbindung mit Bromwasserstoff beim Erwärmen von Aethylamin mit Bromäthyl, und Destillation mit Kali. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die sehr flüchtig, leicht entzündlich, mit Wasser mischbar ist und stark alkalisch reagirt. Sie ist metamerisch mit Butylamin und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze.

Diamylamin,  $C^{20} H^{46} N^2 = (2C^{10} H^{22}. H^2) N^2$ , durch dauerndes Erhitzen von Amylamin mit Bromamyl und Zersetzung mit Kali erhalten, ist ölarartig, leichter als Wasser und wenig löslich, reagirt alkalisch, siedet bei + 170° C. und giebt mit Säuren schwer lösliche Salze.

Aethylanilin,  $C^{16} H^{22} N^2 = (C^4 H^{10}. C^{12} H^{10}. H^2) N^2$ , durch Erwärmen von Anilin mit Jodäthyl und Destillation mit Kali bereitet, ist farblos, flüssig, vom specifischen Gewichte 1,95, siedet bei + 204° C., wird an der Luft schnell braun und giebt krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze.

Methylanilin,  $C^{14} H^{18} N^2 = (C^2 H^6. C^{12} H^{10}. H^2) N^2$ , aus Anilin und Jodmethyl, wie voriges entstehend, ist farblos und ölförmig.

Amylanilin,  $C^{22} H^{34} N^2 = (C^{10} H^{22}. C^{12} H^{10}. H^2) N^2$ , auf dieselbe Weise aus Anilin und Jodamyl entstehend, ist farblos und ölig und giebt mit Säuren krystallisirbare, schwerlösliche Salze.

Aethylnitrilanilin,  $C^{16} H^{20} N^4 O^4 = (C^4 H^{10}. C^{12} H^8 N^2 O^4. H^2) N^2$ , durch Vermischung von Nitrilanilin mit Bromäthyl, Lösung in Wasser und Versetzen mit Kali erhalten, krystallisirt in gelben Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether löslich sind. Es giebt sehr leicht lösliche Salze.

Aethyltoluidin,  $C^{18} H^{26} N^2 = (C^4 H^{10}. C^{14} H^{14}. H^2) N^2$ , also metamerisch mit Cumidin, durch Erhitzen von Toluidin mit Jodäthyl, und Destillation mit Kali erhalten, ist farblos, flüssig, vom specifischen Gewichte 0,94, und + 217° C. Siedepunkt. Sein Platin-Doppelsalz ist in Wasser löslich.

### γ. Nitrilbasen.

Sie können als Ammoniak gelten, in welchem alle 3 Aequivalente Wasserstoff durch 3 Mischungsgewichte Radicale ersetzt sind, sie sind also die Nitrile ternär gepaarter Radicale. Sie entstehen durch länger dauernde Einwirkung der Brom- und Jodverbindungen der Radicale auf Imidbasen.

Trimethylamin,  $C^6 H^{18} N^2 = (3C^2 H^6) N^2$ , ist entweder identisch, oder wenigstens doch metamerisch mit Propylamin, entsteht durch Behandlung von Dimethylamin mit Jodmethyl, oder Vermischen einer alkoholischen Auflösung von Aldehydammoniak mit Jodmethyl, durch Erhitzung mehrerer sauerstoffhaltigen, nicht flüchtigen Basen mit Kalihydrat, und findet sich in der

Häringslake und im stinkenden Gänsefuss (*Chonopodium vulvaria*). Es ist farblos, flüssig, von intensivem Häringsgeruche, in Wasser leicht löslich und giebt mit Salzsäure ein krystallisirbares und zerfliessliches Salz.

Triäthylamin,  $C^{12} H^{30} N^2 = (3C^4 H^{10}) N^2$ , wird durch Erwärmen von Diäthylamin mit Bromäthyl erzeugt, und durch Destillation mit Kali abgeschieden; es ist farblos, flüssig, stark alkalisch, leichter als Wasser, aber schwer darin löslich. Mit Bromwasserstoff giebt es ein krystallisirbares Salz.

Triamylamin,  $C^{30} H^{66} N^2 = (3C^{10} H^{22}) N^2$ , entsteht wie vorige durch Diamylamin und Bromäthyl, ist im Allgemeinen dem Diamylamin ähnlich, siedet aber bei  $+ 257^{\circ} C$ .

Methyläthylamylamin,  $C^{16} H^{38} N^2 = (C^2 H^6 \cdot C^4 H^{10} \cdot C^{10} H^{22}) N^2$ , ist ein Zersetzungsproduct des Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrats, und ist farblos, ölig, von aromatischem Geruche, siedet bei  $+ 135^{\circ} C$ , ist in Wasser löslich und reagirt alkalisch.

Methyläthylanilin,  $C^{18} H^{26} N^2 = (C^2 H^6 \cdot C^4 H^{10} \cdot C^{12} H^{10}) N^2$ , bildet sich durch längere Einwirkung des Jodäthyls auf das Methylanilin, und ist farblos und ölig.

Methylamylamin,  $C^{24} H^{38} N^2 = (C^2 H^6 \cdot C^{10} H^{22} \cdot C^{12} H^{10}) N^2$ , ist ein Zersetzungsproduct des Methyläthylamylphänylammoniumoxydhydrats, und ölig, von angenehmem Geruche und in Wasser fast unlöslich.

Diäthylanilin,  $C^{20} H^{30} N^2 = (2C^4 H^{10} \cdot C^{12} H^{10}) N^2$ , entsteht durch lange fortgesetztes, mässiges Erwärmen von Aethylanilin mit Bromäthyl und Destillation mit Kali, ist eine farblose, ölige, sich an der Luft nicht färbende Flüssigkeit, vom specifischen Gewichte 0,94, die bei  $+ 213^{\circ} C$  siedet.

Aethylamylanilin,  $C^{26} H^{42} N^2 = (C^4 H^{10} \cdot C^{10} H^{22} \cdot C^{12} H^{10}) N^2$ , erzeugt sich durch Einwirkung von Bromäthyl auf Amylanilin, und ist farblos, ölig, siedet bei  $+ 262^{\circ} C$ . und giebt besonders gut krystallisirbare Salze.

Diäthyltoluidin,  $C^{22} H^{34} N^2 = (2C^4 H^{10} \cdot C^{14} H^{14}) N^2$ , entsteht bei Behandlung von Aethyltoluidin mit Jodäthyl in verschlossenen Röhren, ist farblos, flüssig, vom specifischen Gewichte 0,92 und siedet bei  $+ 229^{\circ} C$ .

## 2. Die übrigen flüchtigen Basen.

Die wahrscheinlich ebenfalls gepaarten Radicale dieser Basen sind zur Zeit noch unbekannt.

Pyrrolin nennt man ein bis jetzt noch nicht getrenntes Gemenge verschiedener, sehr flüchtiger, aber schwacher Basen, welche im Steinkohlentheer und Knochenöl vorkommen. Die durch Rectification dieser Flüssigkeiten gewonnene ölige Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure umgeschüttelt, dann in einer Retorte längere Zeit im Sieden erhalten, wodurch das erwähnte, Pyrrolin genannte Basengemenge sich von der Schwefelsäure trennt und übergeht. Der flüssige, schwefelsaure Salze enthaltende Rückstand wird mit Kalkhydrat destillirt, das Destillat mit festem Kalihydrat gemengt, wodurch das Wasser entzogen und eine Oelschicht ausgesondert wird, die man einer fractionirten Destillation unterwirft. Noch unter  $+ 100^{\circ} C$ . bis gegen  $+ 115^{\circ} C$ . gehen Ammoniakbasen über (s. S. 358 und 374), dann findet sich in dem Destillate Pyridin, um  $+ 135^{\circ} C$ . besteht es hauptsächlich aus Picolin, und bei  $+ 154^{\circ} C$ . erscheint Lutidin. Die von der sauren Auflösung der genannten Basen durch Destillation geschiedene, aus Pyrrolin bestehende Flüssigkeit riecht eigenthümlich.

widrig, ist anfänglich farblos, wird aber an der Luft schnell roth, dann braun und endlich schwarz, färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan purpurroth, und siedet mit von  $+ 100^{\circ}$  C. bis auf  $+ 190^{\circ}$  C. steigendem Siedepunkte, wodurch sie sich als ein Gemenge verschiedener Körper zu erkennen giebt. Alle Portionen des zwischen diesen Temperaturgraden Uebergehenden kommen darin überein, dass sie farblos sind, sich aber durch Luftberührung färben, die angegebene Reaction auf den angesäuerten Fichtenspan ausüben, sich in wenig Salzsäure auflösen und dann mit Platinchlorid einen gelben, rasch schwarz werdenden Niederschlag liefern, mit überschüssiger Salzsäure erhitzt aber einen festen, flockigen, rothen Niederschlag aussondern, worauf die saure Flüssigkeit mit Alkalien den eigenthümlichen, stechenden Geruch der Basen Pyridin, Picolin und Lutidin entwickelt.

Pyridin,  $C^{10} H^{10} N^2$ , ist eine farblose, eigenthümlich stechend riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft nicht färbt, bei  $+ 115^{\circ}$  C. siedet, sich mit Wasser mischen lässt und mit Säuren sehr leicht lösliche Salze giebt. Das Platindoppelsalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und daraus krystallisirbar.

Picolin,  $C^{12} H^{14} N^2$ , also mit Anilin isomerisch, ist flüssig, farblos und in der Luft unveränderlich, minder stechend riechend als voriges, vom specifischen Gewicht 0,95, mischbar mit Wasser, wird aber durch Salze daraus verdrängt. Seine Salze sind löslich, bisweilen zerfliesslich.

Lutidin,  $C^{14} H^{18} N^2$ , ist auch flüssig und farblos, von dem am wenigsten stechenden, mehr aromatischen Geruche, siedet bei  $+ 154^{\circ}$  C., und löst sich in kaltem Wasser besser als in warmen, wesshalb es sich beim Erwärmen der Lösung als Oelschicht obenauf abscheidet. Seine Salze sind sehr leicht löslich, auch das Platindoppelsalz.

Naphthidin,  $C^{10} H^{10} N^2$ , also mit Pyridin isomerisch, entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme Auflösung von Binitronaphthalin (S. 386). Es krystallisirt in gelben Nadeln, die bei  $+ 160^{\circ}$  C. schmelzen, und bei  $+ 200^{\circ}$  C. unter theilweiser Zersetzung sich verflüchtigen. Es ist eine schwache Basis und giebt schwerlösliche Salze.

Naphthalidin,  $C^{20} H^{18} N^2$ , entsteht ebenso wie voriges aus Nitronaphthalin (S. 386). Es bildet farblose, unangenehm riechende Krystalle, die bei  $+ 50^{\circ}$  C. schmelzen und bei  $+ 300^{\circ}$  C. sieden, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, reagirt nicht alkalisch und giebt krystallisirbare, an der Luft roth werdende Salze.

Nicotin,  $C^{10} H^{14} N^2$ , ist ein Bestandtheil des Tabaks und zwar in den ordinären Sorten in grösserer Menge (bis zu 8 pct.) enthalten, als in den feinsten (2 pct.). Zu seiner Darstellung werden Tabaksblätter mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, die Flüssigkeit concentrirt und mit Kali destillirt, das Destillat mit Aether behandelt, von der ätherischen Nicotinlösung der Aether abgedampft, zuletzt bei  $+ 140^{\circ}$  C., und dann das rückständige Nicotin über gebrannten Kalk in einem Strome trockenem Wasserstoffgases bei etwa  $+ 200^{\circ}$  C. rectificirt. Es ist eine farblose, ölige, sehr giftige Flüssigkeit, von Tabaksgeruche, und dem specifischen Gewichte 1,048, bei  $+ 250^{\circ}$  C. unter theilweiser Zersetzung siedend, an der Luft allmählig sich bräunend. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, reagirt alkalisch und löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Es giebt leicht auflösliche und schwierig krystallisirbare Salze; das gelbrothe Platindoppelsalz ist krystallisirbar.

Coniin,  $C^{16} H^{30} N^2$ , ist ein Bestandtheil des Schierlings (*Conium maculatum*), in dessen Samen es in der grössten Menge enthalten ist. Letztere destillirt man mit Kalilauge, neutralisirt das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure, dampft ein, destillirt die syrupsdicke Masse mit concentrirter Kalilösung, hebt die auf dem Destillat schwimmende Coniinschicht ab, und entfernt daraus das Ammoniak durch Abdampfen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe. Es ist farblos, öllartig, von durchdringendem und betäubendem Geruche, sehr giftig, vom specifischen Gewichte 0,89, siedet bei  $+ 212^{\circ} C.$ , ist in Wasser schwer löslich und ertheilt ihm alkalische Reaction, löst sich aber in warmem Wasser weniger als in kälterem, wesshalb die kalt bereitete Lösung schon bei sehr gelindem Erwärmen sich trübt. An der Luft wird es unter Ammoniakbildung bald braun. Auch seine krystallisirbaren, sehr leicht auflöselichen Salze erleiden diese Veränderung allmählig.

Leucolin (Chinolin),  $C^{18} H^{16} N^2$ , entsteht bei der Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Kalihydrat und ist im Steinkohlentheer vorhanden. Es ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,08, siedet bei  $+ 239^{\circ} C.$ , löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether, und giebt auflöseliche, krystallisirbare Salze.

Cyanäthin,  $C^{18} H^{30} N^6$ , erzeugt sich unter Bildung von Cyankalium und Gasen bei der Einwirkung von Cyanäthyl auf Kalium, und krystallisirt in farblosen und geruchlosen Blättchen, die bei  $+ 190^{\circ} C.$  schmelzen und bei  $+ 280^{\circ} C.$  mit theilweiser Zersetzung sieden, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und krystallisirbare Salze liefern. Es ist mit dem Cyanäthyl polymerisch.

### 3. Nichtflüchtige Basen.

Hinsichtlich der Radicale dieser Basen gilt dasselbe, was von der vorigen Abtheilung gesagt worden ist.

Methyluramin,  $C^4 H^{14} N^6$ , entsteht unter Kohlensäurebildung als oxalsaures Salz durch Erhitzen von Kreatin mit Quecksilberoxyd und Wasser, und kann durch Kalkerde frei gemacht werden. Es ist leicht löslich in Wasser, von unangenehmem Geschmacke, wird bei  $+ 100^{\circ} C.$  durch Wasserverlust undurchsichtig, reagirt basisch, treibt Ammoniak aus, fällt alkalische Erd- und Metallsalze und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze.

Melamin,  $C^6 H^{12} N^{12}$ , ist bereits S. 146 beschrieben, auch seine Bildung aus Cyanamid S. 144 angegeben, und hier nur noch nachzuholen, dass es zum geringsten Theile beim Erhitzen sublimirt, grösstentheils aber zerstört wird.

Sinammin,  $C^8 H^{12} N^4$ , entsteht aus dem Thiosinammin, einer schwefelhaltigen, organischen Basis, durch Zusammenreiben mit Bleioxydul oder Quecksilberoxyd, krystallisirt in farblosen, wasserhaltigen, bitterschmeckenden Krystallen, die beim Erhitzen bis auf  $+ 100^{\circ} C.$  das Krystallwasser verlieren und schmelzen, in Wasser leicht löslich sind, stark alkalisch reagiren und nur schwierig krystallisirbare Salze geben.

Cyanilin,  $C^{14} H^{14} N^4$ , bildet sich durch Sättigen einer alkoholischen Anilinlösung mit Cyangas, und krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei  $+ 210^{\circ} C.$  schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwerlöslich sind, und krystallisirbare Salze geben, die bei längerer

Berührung mit verdünnten Säuren zuerst unter Bildung von Oxanilid zersetzt werden, und zuletzt Anilinsalz und Oxalsäure liefern.

Cyanäthylanilin,  $C^{18} H^{23} N^4$ , entsteht ebenso wie voriges aus Aethylanilin und Cyangas, und ist ihm ähnlich.

Acetonin,  $C^{18} H^{36} N^4$ , erzeugt sich beim Erwärmen von Aceton, das mit Ammoniak gesättigt ist, in einer verschlossenen Röhre bis auf  $+ 100^{\circ} C$ . Es lässt sich unzersetzt nicht entwässern, ist im wasserhaltigen Zustande eine farblose, etwas urinös riechende Flüssigkeit von alkalischer Reaction, trübt sich bei gelindem Erwärmen vorübergehend, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, scheidet sich vom Wasser in Oeltropfen bei Zusatz von festem Kalihydrat, und giebt leicht auflöslliche, krystallisirbare Salze.

Melanilin,  $C^{26} H^{26} N^6$ , entsteht bei der Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf Anilin, Auflösen in heissem Wasser und Ausfällen durch Kali. Es bildet farblose, an feuchter Luft sich röthende Krystallblättchen, die bitter schmecken, bei  $+ 120^{\circ} C$ . schmelzen, in höherer Temperatur mit Hinterlassung eines Rückstandes Anilin geben, sich in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether aber leicht lösen, und mit Säuren meist krystallisirbare Salze liefern.

Amarin (Pikramin),  $C^{42} H^{36} N^4$ , bildet sich durch metamerischen Umsatz aus dem Hydrobenzamid (S. 442), wenn man letzteres mit Kalilösung kocht, wobei es, ohne sich zu lösen, in eine harzähnliche Masse übergeht. Es krystallisirt in farblosen Säulchen, schmilzt bei  $+ 100^{\circ} C$ ., ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und giebt krystallisirbare, meist schwerlösliche Salze.

Lophin,  $C^{46} H^{34} N^4$ , bleibt zurück, wenn Hydrobenzamid so lange erhitzt wird, als sich noch Ammoniak entwickelt; aus dem durch Behandlung mit Aether gereinigten Rückstande nimmt kochender mit Alkali versetzter Alkohol das Lophin auf. Es krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln, die bei  $+ 260^{\circ} C$ . schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren, in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether schwer löslich, in Solutionen von Alkali in Alkohol leicht löslich sind. Seine Salze sind in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich und daraus krystallisirbar.

## b. Sauerstoffhaltige Basen.

### 1. Ammoniumoxydbasen.

Die hierher gehörigen Basen sind dem Ammoniumoxyd vergleichbar, welches aus 4 Aequ. Wasserstoff, 1 Aequ. Stickstoff und 1 Mischungsgewichte Sauerstoff besteht. Sie sind nämlich Ammoniumoxyd, in welchem alle 4 Aequ. Wasserstoff durch 4 Mischungsgewichte eines oder verschiedener organischer Radicale (hauptsächlich Alkoholradicale) vertreten sind. Nach Art des Ammoniumoxyds verbinden sie sich mit Sauerstoffsäuren zu Sauerstoff-, und mit Wasserstoffsäuren unter Wasserabscheidung zu den Ammoniumverbindungen entsprechenden Haloïdsalzen. Sie entstehen durch Einwirkung der Jodverbindungen der Radicale auf Nitrilbasen, wobei sich beide geradezu mit einander vereinigen und ein dem Jodammonium äquivalentes Haloïdsalz geben, das sich aber nicht, wie die Jodwasserstoffverbindungen der Ammoniakbasen durch Kali zersetzen lässt, sondern durch Digestion mit frischgefälltem Silberoxyd

zerlegt werden muss, wodurch sodann Jodsilber sich abscheidet und die Ammoniumoxydbase als Hydrat frei wird. Die Ammoniumoxydbasen sind sämmtlich sehr starke Basen, die in ihren basischen Eigenschaften mit den Alkalien wetteifern und darin das Ammoniumoxyd selbst übertreffen; aber so wie letzteres als solches nicht flüchtig ist, sondern beim Erhitzen in Ammoniak und Wasser zerfällt, so zersetzen sich auch die Ammoniumoxydbasen schon in der Siedehitze des Wassers in die dem Ammoniak entsprechenden Nitrilbasen, einen Kohlenwasserstoff und Wasser. Eben-so wenig wie das Ammonium, sind die Radicale der Ammoniumoxydbasen isolirbar; man hat nicht einmal, wie beim Ammonium, durch den galvanischen Strom und Quecksilber, oder durch Kaliumamalgam Amalgame derselben herstellen können. Die bis jetzt dargestellten Ammoniumoxydbasen sind folgende.

Tetramethylammoniumoxydhydrat,  $C^8 H^{24} N^2 O \dot{H} = (4C^2 H^6) N^2 O \dot{H}$ , entsteht aus Jodmethyl und concentrirter Ammoniakflüssigkeit, wodurch man die krystallisirte Jodverbindung des Radicals erhält, welche durch Silberoxyd zersetzt wird. Das im luftleeren Raume eingetrocknete Hydrat ist eine weisse, krystallinische Masse, die begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und mit Säuren krystallisirbare Salze liefert.

Teträthylammoniumoxydhydrat,  $C^{16} H^{40} N^2 O \dot{H} = (4C^4 H^{10}) N^2 O \dot{H}$ , erzeugt sich aus Jodäthyl und Triäthylamin als Jodverbindung, welche durch Silberoxyd zersetzt wird. Es bildet haarförmige, sehr zerfliessliche Krystalle, die schnell Kohlensäure anziehen, deren Lösung sehr bitter und ätzend schmeckt und auf alle Körper wie kaustisches Kali wirkt, z. B. Fette verseift. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser, ölbildendes Gas und Triäthylamin. Mit Säuren giebt es krystallisirbare, zerfliessliche Salze.

Tetramylammoniumoxydhydrat,  $C^{40} H^{88} N^2 O \dot{H} = (4C^{10} H^{22}) N^2 O \dot{H}$ , aus Jodamyl und Triamylamin, wie die vorigen gebildet, giebt farblose Krystalle, welche Krystallwasser enthalten, wenig zerfliesslich sind, beim Erwärmen unter Wasserverlust schmelzen, sich weniger als vorige in Wasser lösen, und daher beim Vermischen der Lösung mit starker Kalilauge als Oelschicht obenauf abscheiden. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser, Amylen (S. 385) und Triamylamin. Mit Säuren giebt es krystallisirbare, leicht auflösliche Salze.

Methylotriäthylammoniumoxydhydrat,  $C^{14} H^{36} N^2 O \dot{H} = (C^2 H^6. 3C^4 H^{10}) N^2 O \dot{H}$ , entsteht aus Jodmethyl und Triäthylamin, ist krystallinisch, sehr bitter und ätzend, und giebt krystallisirbare, sehr leicht auflösliche Salze.

Triäthylamylammoniumoxydhydrat,  $C^{22} H^{52} N^2 O \dot{H} = (3C^4 H^{10}. C^{10} H^{22}) N^2 O \dot{H}$ , aus Jodamyl und Triäthylamin erhalten, ist ein sehr bitterer und alkalischer Syrup, der sich in der Wärme in Wasser, ölbildendes Gas und Diäthylamylamin zersetzt und mit Säuren zum Theil unkrystallisirbare Salze giebt.

Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat,  $C^{20} H^{48} N^2 O \dot{H} = (C^2 H^6. 2C^4 H^{10}. C^{10} H^{22}) N^2 O \dot{H}$ , durch Jodmethyl und Diäthylamylamin erzeugt, ist leicht in Wasser löslich, reagirt stark alkalisch, zerfällt beim Er-

hitzen in Wasser, ölbildendes Gas und Methyläthylamylamin und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze.

Triäthylphänylammoniumoxydhydrat,  $C^{24} H^{40} N^2 O \dot{H} = (3C^4 H^{10} \cdot C^{12} H^{10}) N^2 O \dot{H}$ , aus Jodäthyl und Diäthylanilin entstehend, ist in Wasser leicht löslich, bitter und stark alkalisch, zerfällt beim Erhitzen in Wasser, ölbildendes Gas und Diäthylanilin, und giebt mit Säuren Salze, die nicht leicht zu krystallisiren sind.

Triäthyltoluolammoniumoxydhydrat,  $C^{26} H^{44} N^2 O \dot{H} = (3C^4 H^{10} \cdot C^{14} H^{14}) N^2 O \dot{H}$ , durch Behandlung von Diäthyltoluidin mit Jodäthyl erhalten, ist in Auflösung sehr bitter, reagirt stark alkalisch, und ähnelt in seinem Verhalten dem vorigen.

Methyläthylamylphänylammoniumoxydhydrat,  $C^{28} H^{48} N^2 O \dot{H} = (C^2 H^6 \cdot C^4 H^{10} \cdot C^{10} H^{22} \cdot C^{12} H^{10}) N^2 O \dot{H}$ , aus Jodmethyl und Aethylamylanilin hervorgebracht, ist in Wasser auflöslich, reagirt stark alkalisch und zersetzt sich beim Erwärmen in Wasser, ölbildendes Gas und Methylamylanilin.

## 2. Die übrigen sauerstoffhaltigen Basen.

Auch die Radicale dieser Basen sind noch unbekannt, alle hierher gehörigen Körper stimmen mit den übrigen organischen Basen darin überein, dass sie sich mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren und mit den Wasserstoffsäuren zu Salzen verbinden, sie unterscheiden sich aber von denen der vorigen Abtheilung durch den Umstand, dass die zuletzt genannten Verbindungen ohne Wasserabscheidung erfolgen. Auch die meisten dieser Basen geben als salzsaure Salze mit Platinchlorid gelbe, schwerlösliche Doppelsalze und mit Gerbsäure unlösliche Niederschläge. Ein grosser Theil gehört dem Pflanzenkörper an, ein kleiner dem Thierkörper, eine nicht geringe Anzahl sind Kunstproducte.

Die Chinabasen sind Bestandtheile der verschiedenen Arten von Chinarinde, die von den im südlichen Amerika wachsenden Bäumen der Gattung Cinchona abstammen. Sie heissen Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin, und kommen theils an Chinasäure (S. 418), theils an Chinagerbsäure, theils an Chinovasäure (S. 401) gebunden vor. Das meiste Chinin findet sich in der Königschina, das meiste Cinchonin in der grauen China, das meiste Chinidin und Cinchonidin in der China Bogota. Zur Gewinnung dieser Basen wird gepulverte Chinarinde mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und aus der Auflösung die Basen durch Soda gefällt. Aus dem ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag löst man durch kochenden Weingeist die Basen auf, neutralisirt mit Schwefelsäure und destillirt den Alkohol ab, worauf beim Erkalten des Rückstandes die schwefelsauren Salze des Chinins und Chinidins krystallisiren, während die des Cinchonins und Cinchonidins in der Mutterlauge bleiben, und durch weiteres Abdampfen gewonnen werden können. Durch Auflösen der Salzgemenge in Wasser und Versetzen mit Ammoniak fällt man die Basen aus. Den aus Chinin und Chinidin bestehenden Niederschlag befreit man von etwa beigemengtem Cinchonin und Cinchonidin durch Behandeln mit Aether, worin die ersten beiden Basen löslich, die letztern unlöslich sind. Auf dieselbe Weise reinigt man den aus Cinchonin und Cinchonidin bestehenden

Niederschlag von den beiden andern Basen. Der Aether wird durch Abdestilliren wieder gewonnen, die Basen in Weingeist gelöst und zur Krystallisation gebracht. Das Chinidin krystallisirt leicht in grossen, leicht verwitternden Krystallen, das Chinin schwierig in sehr feinen Nadeln. Cinchonin und Cinchonidin trennt man durch Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure und Krystallisation der schwefelsauren Salze, deren ersteres mehr als noch einmal so leicht löslich in Wasser ist, als das letztere, wesshalb dieses auch zuerst anschießt.

Chinin,  $C^{20}H^{24}N^2O^2$ , ist durch Basen gefällt eine weisse, erdige Substanz, die sehr bitter schmeckt, alkalisch reagirt, sich in 400 Theilen kalten, halb so viel kochenden Wassers, in Alkohol sehr leicht und weniger leicht in Aether lösen lässt, beim Erhitzen Wasser verliert und zur harzähnlich amorphen Masse schmilzt, die in Wasser allmählig unter Wasserbindung anschwillt und weiss wird. Die heisse alkoholische Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, wohl aber hinterlässt sie beim Verdunsten das Chinin in Gestalt einer weichen, allmählig erhärtenden Masse; Krystalle bilden sich nur in der Lösung, wenn sie so lange mit Wasser gemischt wird, bis sie milchig erscheint. Eine alkoholische Chininlösung ist optisch stark rechtsdrehend. Versetzt man die Aetherlösung des Chinins mit Chlorwasser und dann mit Ammoniak, so giebt sie bei der geringsten Spur Chinin eine grüne Färbung. Mit starker Kalilauge gekocht zersetzt sich das Chinin in Leucolin (S. 475), Wasserstoffgas und ameisen-saures Kali. Mit den Säuren giebt es sauer reagirende neutrale und neutral reagirende basische Salze, die sämmtlich sehr bitter schmecken. Halbschwefelsaures Chinin,  $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2\dot{H}\ddot{S} + 6\dot{H}$ , krystallisirt in farblosen Nadeln, die in trockener und warmer Luft Wasser verlieren und zerfallen, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich sind, sehr leicht schmelzen, bei stärkerem Erhitzen roth werden und dann verkohlen. Mit etwas Wasser und Schwefelsäure versetzt und einige Stunden auf etwa  $+120^{\circ}C$ . erhalten wandelt es sich in fast ungefärbtes schwefelsaures Chinicin ohne Gewichtsverlust um. Durch Zersetzung mit Alkali erhält man daraus Chinicin, das mit dem Chinin isomerisch und in seinem Verhalten gegen Auflösungsmittel in der Reaction übereinstimmend, aber optisch weit weniger rechtsdrehend, auch eine stärkere Basis ist, da es Kohlensäure anzieht und Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Schwefelsaures Chinin,  $C^{20}H^{24}N^2O^2\dot{H}\ddot{S} + 7\dot{H}$ , krystallisirt leicht in grossen, farblosen Krystallen, die leicht auflöslich sind in Wasser und Weingeist, schwer in Alkohol und an der Luft leicht verwittern.

Chinidin, isomerisch mit Chinin und ihm ähnlich, auch in der Reaction übereinstimmend, aber leichter auflöslich, krystallisirbar, an warmer Luft leicht verwitternd und optisch stark links drehend.

Cinchonin,  $C^{20}H^{24}N^2O$ , krystallisirt in farblosen, wasserfreien Krystallen, die bitter schmecken, alkalisch reagiren, in kaltem Wasser sich fast gar nicht, selbst in kochendem bloss wenig, in kochendem Alkohol leicht lösen und beim Erkalten daraus anschiessen, in Aether aber ebenfalls sehr wenig auflöslich sind. Es schmilzt schwerer als Chinin, färbt sich beim stärkern Erhitzen nicht roth, wird aber endlich ebenfalls zersetzt. Mit Kalilauge erhitzt giebt es Leucolin. In Chlorwasser löst es sich auf und wird aus der Auflösung weiss niedergeschlagen. In alkoholischer Auflösung ist es optisch stark



rechts drehend. Mit Basen giebt es, wie das Chinin, neutrale und basische Salze. Das basisch-schwefelsaure Cinchonin ist weit leichter in Wasser löslich, als das entsprechende Chininsalz. Durch Erhitzung mit Wasser und Schwefelsäure wird es in das schwefelsaure Salz des mit dem Cinchonin isomerischen Cinchonias übergeführt, das sich zum Cinchonin völlig so wie das Chinin zum Chinin verhält.

Cinchonidin, isomerisch mit Cinchonin, krystallisirt in farblosen, harten Krystallen, die sich im Allgemeinen etwas leichter lösen lassen, als Cinchonin, bitter schmecken, etwas schwerer schmelzen als letzteres, aber ebenso wenig sich röthen, mit concentrirter Kalilösung erhitzt Leucolin geben, in Chlorwasser gelöst und mit Ammoniak versetzt sich nicht verändern und in alkoholischer Lösung optisch stark links drehen. Auch das Cinchonidin giebt mit Basen neutrale und basische Salze; das basisch-schwefelsaure Salz ist in Wasser schwerer auflöslich als das entsprechende Cinchoninsalz, aber weit leichter als das gleichnamige Chininsalz.

Mit dem Namen Chinoïdin bezeichnet man ein Gemenge der theilweise chemisch veränderten Chinabasen mit einem braunen harzähnlichen Körper, der durch Einwirkung des Sonnenlichtes, wie der Hitze aus dem Chinin entsteht, und theilweise durch unpassende Anwendung von Sonnenwärme zum Trocknen der Chinarinden erzeugt zu sein scheint.

Die Opiumbasen sind an Mekonsäure gebunden in den verschiedenen Arten des Opiums, des eingetrockneten Milchsafte unreifer Mohnköpfe (*Papaver somniferum*) enthalten und heissen Morphin, Codeïn, Thebain, Narkotin, Narceïn, Papaverin und Opianin. Die ersten fünf, welche in allen Opiumsorten vorhanden sind und unter denen der Menge nach das Morphin obenan steht, werden auf folgende Weise gewonnen. Das Opium wird mit Wasser ausgezogen, durch Chlorcalcium mekonsaurer Kalk ausgefällt und durch Abdampfen und Krystallisation die salzsauren Salze des Morphins und Codeïns gewonnen, während die übrigen Basen in der Mutterlauge bleiben. Morphin und Codeïn trennt man durch Auflösen in heissem Wasser, Fällen des erstern durch Ammoniak, und nachher des Codeïns durch überschüssiges Kali, worin der Rest des Morphins aufgelöst bleibt. Die übrigen Basen gewinnt man aus der concentrirten Mutterlauge durch Verdünnen und Versetzen mit Ammoniak, wodurch Narkotin und Thebain gefällt werden, während Narceïn aufgelöst bleibt. Der in heissem Weingeist gelöste, ausgepresste Niederschlag setzt beim Erkalten Narkotin ab, und liefert aus der Mutterlauge Thebain dadurch, dass man den Alkohol abdestillirt, den Rückstand in Essigsäure löst, mit Bleiessig versetzt bis zur basischen Reaction, wodurch der Rest des Narkotins gefällt wird, und dann die davon abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite Flüssigkeit mit Ammoniak niederschlägt. Die oben erwähnte unreine Narceïnlösung fällt man mit Bleizucker, das überschüssige Bleisalz wieder mit Schwefelsäure, neutralisirt mit Ammoniak und lässt Narceïnsalz anschiessen.

Morphin,  $C^{34}H^{38}N^2O^6$ , krystallisirt mit  $2\bar{H}$  in kleinen, stark glänzenden, farblosen Säulchen, die beim Erhitzen zuerst Wasser verlieren, dann zur krystallinisch erstarrenden Masse schmelzen und später sich zersetzen. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, auch in kochendem Wasser schwer löslich, löst sich aber viel leichter in Alkohol, besonders in heissem, aber nicht in Aether. Es schmeckt sehr bitter, wirkt narkotisch giftig, reagirt alkalisch

und ist optisch links drehend. Mit Kalihydrat erhitzt giebt es Methylamin. Die Salze des Morphins sind krystallisirbar und in Wasser und Alkohol löslich; durch Salpetersäure werden sie zuerst roth, dann gelb und durch Eisenoxydlösungen blau gefärbt.

Codein,  $C^{56}H^{42}N^2O^6$ , krystallisirt in zweigliedrigen, farblosen Säulen mit  $2\bar{H}$ , die wenig schmecken, in kaltem und besonders in heissem Wasser sich leichter lösen, als alle übrigen Opiumbasen, auch in Alkohol und Aether löslich sind, stark alkalisch reagiren, Metallsalze fallen, aber von Kali und erst nach langer Zeit von Ammoniak gefällt werden. Mit Natronkalk erhitzt giebt es Methylamin und Trimethylamin. Durch die Einwirkung von Salpetersäure und Salzbildnern entstehen ähnliche basische Substitutionsproducte, wie sie das Anilin liefert. Die Salze des Codeins sind krystallisirbar und meist in Wasser leicht löslich.

Thebain,  $C^{38}H^{42}N^2O^6$ , bildet weisse, glänzende Krystalle, die sich in Wasser sehr wenig, nicht in Kali und Ammoniak, aber in Alkohol, Aether und leicht in Säuren lösen und Salze liefern, die sehr leicht in Wasser löslich sind, und nur krystallisirt werden können, wenn man der Lösung Alkohol zufügt, worin sie, wie in Aether, schwer oder unlöslich sind.

Papaverin,  $C^{40}H^{42}N^2O^8$ , wird aus dem Opium dadurch erhalten, dass man den Wasserauszug mit Natron fällt, den Niederschlag mit Weingeist behandelt, die Lösung eindampft, den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auszieht, mit Ammoniak fällt und die filtrirte Lösung mit essigsäurem Kali versetzt. Der entstehende harzartige Niederschlag giebt an kochenden Aether das Papaverin ab. Es ist krystallisirbar, ohne narkotische Wirkungen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich; seine Salze sind zum Theil in Wasser schwer löslich.

Narcotin,  $C^{46}H^{50}N^2O^{14}$ , krystallisirt in farblosen, zweigliedrigen Säulchen, die in kaltem Wasser und Alkalien unlöslich, in kochendem Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether löslich sind, keinen Geschmack haben, auch nicht alkalisch reagiren, in alkoholischer Lösung optisch rechts drehend wirken. Es ist bei  $+170^{\circ}C$ . schmelzbar zur krystallinisch erstarrenden Masse, wird in grösserer Hitze zersetzt und giebt beim Erhitzen mit Kalihydrat Trimethylamin. Es ist nur eine schwache Basis; seine bitter schmeckenden Salze krystallisiren schwierig und sind selbst durch Wasser leicht zersetzbar. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Braunstein zerfällt das Narcotin in schwefelsaures Cotarnin, Opiansäure und Wasser. Cotarnin,  $C^{26}H^{26}N^2O^6$ , krystallisirt in farblosen, bitter schmeckenden, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslichen Nadeln, die alkalisch reagiren und mit Säuren krystallisirbare Salze geben. Opiansäure,  $\bar{H}C^{20}H^{18}O^9$ , bildet feine, farblose Nadeln von schwäch bitterm Geschmack, saurer Reaction, in Wasser schwer löslich, schmelzbar, in höherer Temperatur zersetzbar und krystallisirbare Salze gebend.

Narcein,  $C^{46}H^{58}N^2O^{18}$ , bildet sehr feine, seidenglänzende Nadeln von schwach bitterm Geschmacke, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht, in Alkohol noch leichter, in Aether gar nicht löslich. Es schmilzt leicht, giebt Wasser ab und liefert mit Säuren krystallisirbare, besonders in heissem Wasser lösliche Salze.

Opianin,  $C^{66}H^{72}N^4O^{21}$ , ist im ägyptischen Opium gefunden, aus dem es aus dem Wasserauszuge durch Fällen mit Ammoniak, Auflösen des Niederschlags in Alkohol und Krystallisiren neben Morphin gewonnen worden ist. Es krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, zweigliedrigen Krystallen, ist in Wasser unlöslich und in kochendem Weingeist schwer löslich; seine alkoholische Auflösung reagirt alkalisch, schmeckt bitter und wird durch Kali und Ammoniak ebenso wie seine Salzlösungen gefällt. Es wirkt narkotisch.

Die Strychnosbasen, Strychnin und Brucin, sind in verschiedenen Pflanzentheilen der Gattung Strychnos, namentlich in den Krähenaugen, den Früchten von Strychnos Nux vomica, enthalten. Man kocht letztere im gepulverten Zustande mit Wasser aus, dampft ein, fällt die Basen mit Kalkhydrat, zieht dieselben durch kochenden Weingeist aus dem Niederschlage aus, und destillirt den Alkohol theilweise ab, wobei Strychnin anschießt und Brucin in der Mutterlauge bleibt. Durch Herstellung salpetersaurer Salze wird die Trennung vollendet, indem beim Krystallisiren das Strychninsalz sich ebenfalls zuerst absetzt. Aus den salpetersauren Salzen isolirt man die Basen durch Ausfällen mit Ammoniak.

Strychnin,  $C^{42}H^{44}N^4O^4$ , krystallisirt in kleinen, farblosen Säulchen von sehr bitterm Geschmack und grosser Giftigkeit, reagirt alkalisch, ist selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig, in absolutem Alkohol und Aether gar nicht löslich. Es giebt krystallisirbare Salze, die, ebenso wie das Strychnin selbst, mit Schwefelsäure und einer sehr geringen Menge chromsauren Kalis versetzt, sich violett färben.

Brucin,  $C^{46}H^{52}N^4O^8$ , ist im Ansehen, Geschmack und Giftigkeit dem vorigen ähnlich, etwas leichter in Wasser, viel leichter in Weingeist löslich, aber auch unlöslich in Aether.

In einer nicht unbedeutenden Anzahl von Giftpflanzen und Arzneigewächsen kommen organische Basen vor, die wegen ihrer Anwendung in der Heilkunde von Interesse sind und von denen hier einige angeführt werden sollen.

Atropin (Daturin),  $C^{34}H^{46}N^2O^6$ , ist in allen Theilen der Belladonna (Atropa Belladonna) und des Stechapfels (Datura Stramonium) enthalten und krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die bitter schmecken, sehr giftig sind, in sehr kleiner Menge in das Auge gebracht die Pupille erweitern, sich in Wasser schwer lösen und in dieser Lösung, besonders in der Wärme, leicht zersetzen, in Alkohol aber leicht löslich sind. Seine Salze sind auch krystallisirbar und leicht löslich.

Veratrin,  $C^{36}H^{48}N^2O^6$ , findet sich in den Samen von Veratrum Sabadilla und der Wurzel von Veratrum album (weisse Nieswurzel), und ist ein weisses, scharf schmeckendes, sehr giftiges Pulver, das in geringer Menge heftiges Niesen erregt, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und mit Schwefelsäure zuerst gelb, dann roth und zuletzt violett wird. Seine Salze sind zum Theil krystallisirbar. — In der weissen Nieswurzel ist noch eine zweite Basis vorhanden, das Jervin,  $C^{60}H^{90}N^2O^5$ , die krystallisirbar, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist und ein schwer lösliches, schwefelsaures Salz giebt, wodurch sie sich vom Veratrin unterscheidet.

Chelerythrin,  $C^{32}H^{28}N^2O^7$ , ist zugleich mit dem Chelidonin ein Bestandtheil des gelben Milchsaftes des Schöllkrauts (Chelidonium majus), aus dessen Wurzel man beide Basen am besten darstellt. Man zieht sie mit

schwefelsaurem Wasser aus, fällt mit Ammoniak, extrahirt das Chelerythrin mit Aether aus dem Niederschlage und trennt es von beigemengtem Chelidonin, Harz u. s. w. durch Salzsäure, Aether und Wasser. Ebenso wird durch schwefelsaures Wasser aus dem Ammoniakniederschlage das Chelidonin gelöst und durch Salzsäure in salzsaures Salz verwandelt. — Das Chelerythrin ist ein gelbes, geschmackloses Pulver, das heftig zum Niesen reizt. Durch eine geringe Menge saurer Dämpfe wird es roth. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether; die alkoholische Lösung schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch. Es ist leicht schmelzbar und wird durch grössere Hitze zersetzt. Seine Salze sind neutral, roth, in Wasser leicht, in Aether unlöslich und wirken narkotisch giftig. — Chelidonin,  $C^{40}H^{40}N^6O^6$ , bildet farblose Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht und in Aether schwer löslich sind, in Auflösung bitter schmecken und schmelzbar sind. Seine Salze sind farblos, krystallisirbar und reagiren sauer; das salzsaure Salz ist schwer löslich in Wasser und unlöslich in Aether.

Colchicin ist in der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*) und namentlich in deren Samen enthalten, bildet farblose, sehr bitter schmeckende Nadeln, die sich in Alkohol und Aether besser als in Wasser lösen, schwach alkalisch reagiren, aber neutrale Salze geben, die ebenso, wie die Basis selbst, sehr giftig sind.

Hyoscyamin ist ein Bestandtheil des Bilsenkrauts (*Hyoscyamus niger* und *albus*), aus dessen Samen man es darstellt. Es krystallisirt in farblosen, geruchlosen Nadeln, die im feuchten und unreinen Zustande widrig tabakähnlich riechen, ähnlich schmecken, narkotisch giftig wirken und die Pupille erweitern. Es ist leicht schmelzbar, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reagirt alkalisch und giebt neutrale, zum Theil krystallisirbare Salze.

Aconitin ist in verschiedenen Aconitumarten enthalten, namentlich in *Aconitum Napellus*, bildet theils ein krystallinisches Pulver, theils eine amorphe, durchsichtige Masse, ist geruchlos, aber bitter und scharf schmeckend und sehr giftig. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, reagirt alkalisch und erzeugt amorphe, leicht lösliche, giftige Salze.

Solanin ist in mehreren Solanumarten, auch in den Kartoffeln, und namentlich in den Keimen und dem Wasser enthalten, worin Kartoffeln gekocht wurden. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach bitterem und ekelhaftem Geschmacke, ist giftig, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leicht löslich, reagirt schwach alkalisch und giebt amorphe Salze.

Emetin ist ein Bestandtheil der Ipecacuanha und bildet ein weisses, amorphes Pulver von schwachem Geschmacke, in kleiner Menge Erbrechen erregend, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht und in Aether unlöslich, reagirt alkalisch und giebt neutrale amorphe und saure, theilweise krystallisirbare Salze.

Berberin,  $C^{42}H^{36}N^2O^9$ , ist in der Wurzel der Berberitze (*Berberis vulgaris*) und in der Columbowurzel enthalten und krystallisirt in feinen gelben Nadeln mit  $12H_2O$ , die bei  $+100^{\circ}C$ . wasserfrei und vorübergehend rothbraun werden und in höherer Temperatur schmelzen. Es schmeckt bitter, ist in heissem Wasser und Alkohol löslich und giebt mit Säuren gelbe, krystallisirbare und meist schwer lösliche Salze. Es wird als gelber Farbstoff auf Seide und Leder benutzt. Ausser ihm ist in der Berberitzenwurzel noch das Berbin

(Oxyacanthin) vorhanden, das farblos ist, im Lichte gelb wird, bitter schmeckt, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, alkalisch reagirt und farblose, krystallisirbare, bitter schmeckende Salze giebt.

Piperin,  $C^{70}H^{74}N^4O^{10}$ , ist ein Bestandtheil des weissen und schwarzen Pfeffers und krystallisirt mit  $2\bar{H}$  in farblosen, geruch- und geschmacklosen Säulen, die bei  $+ 100^{\circ} C.$  unter Wasserverlust schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, reagirt neutral und giebt mit Säuren sehr unbeständige, zum Theil schon durch Wasser zersetzbare Salze. Mit Natron erhitzt giebt es Picolin.

Caffeïn,  $C^{16}H^{20}N^8O^4$ , kommt im Kaffee, Thee, Maté oder Paraguaythee (Blätter von *Ilex paraguayensis*) und der Guarana (aus den Früchten der *Paullinia sorbilis* in Brasilien bereitet) vor und wird durch Ausziehen mit kochendem Wasser, Fällen durch Bleiessig, Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen dargestellt. Es bildet farblose, seidenglänzende, haarförmige Krystalle mit  $2\bar{H}$ , wird bei  $+ 100^{\circ} C.$  wasserfrei, schmilzt in höherer Temperatur und sublimirt in noch höherer unverändert. Es schmeckt sehr schwach bitter, ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich, leicht in heissem Wasser, in Säuren und alkalischen Laugen, reagirt nicht alkalisch und giebt mit Säuren zum Theil krystallisirbare, aber durch Wasser zersetzbare Salze. Durch Erhitzen mit Kalihydrat giebt das Caffeïn Methylamin und Cyankalium; durch die Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Wasser wird es zuerst in krystallinisches Chlorcaffeïn,  $C^{16}H^{18}Cl^2N^8O^4$ , verwandelt, dann in Chloreyan, salzsaures Methylamin und Amalinsäure zersetzt, welche letztere endlich in Cholestrophan übergeführt wird. Die Amalinsäure,  $C^{12}H^{14}N^4O^8$ , bildet farblose Krystalle, die in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich sind, durch Alkalien violett und durch feuchte, ammoniakalische Luft zuerst rosenroth, dann violett und zuletzt braunroth gefärbt werden, worauf sie aus wässriger Auflösung in zinnoberrothen Krystallen anschiessen. Cholestrophan,  $C^{10}H^{12}N^4O^6$ , krystallisirt in farblosen Blättern, die bei  $+ 100^{\circ} C.$  sublimiren, und ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem aber schwer löslich. Durch Kochen mit Alkalien wird es in Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure zersetzt. Die Veränderungen des Caffeïns durch Chlor erinnern an ähnliche Umwandlungen der Harnsäure (s. S. 420).

Theobromin,  $C^{14}H^{16}N^8O^4$ , in den Cacaobohnen enthalten, ist ein weisses, krystallinisches, bitterlich schmeckendes Pulver, das unter theilweiser Zersetzung sublimirbar ist, sich in kaltem Wasser und Alkohol schwer und noch schwerer in Aether, aber leicht in kochendem Wasser löst. Es reagirt neutral und giebt mit den Säuren krystallisirbare, aber durch Wasser oder Wärme leicht zersetzbare Salze. Mit Kalihydrat und Chlor liefert es dieselben oder ähnliche Zersetzungsproducte wie das Caffeïn.

Furfurin,  $C^{30}H^{24}N^4O^6$ , bildet sich aus dem damit metamerischen Hydrofurfuramid (S. 443), das beim Kochen mit Kalilauge ohne Veränderung seiner Mischung sich auflöst und als Furfurin herauskrystallisirt. Dieses krystallisirt in seidenglänzenden, haarförmigen Krystallen, die geruch- und geschmacklos sind, bei  $+ 100^{\circ} C.$  schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Es ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in kochendem

Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, reagirt alkalisch und erzeugt neutrale und krystallisirbare Salze.

Sinapolin,  $C^{14}H^{24}N^4O^2$ , entsteht aus dem Senföl (S. 392) durch Digestion mit Bleioxydul und Wasser, wobei sich ausserdem Schwefelblei und kohlen-saures Bleioxydul erzeugen. Es krystallisirt in weissen und weichen Blättchen, die bei  $+100^{\circ}C.$  schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, reagirt in letzterer Auflösung alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu Salzen.

Sinapin,  $C^{32}H^{48}N^2O^{10}$ , mit Rhodanwasserstoff verbunden in dem sogenannten Rhodansinapin,  $C^{34}H^{50}N^4O^{10}S^2 = C^{32}H^{48}N^2O^{10} \cdot H^2CNS^2$ , des weissen Senfs enthalten. Den letztern befreit man durch Pressen und dann mittelst Aether von allem fetten Oel, behandelt den Rückstand mit siedendem Weingeist, von dem man einen Theil abdestillirt und durch Abkühlen das Rhodansinapin krystallisirt erhält. Es bildet farblose Nadeln, die in kaltem Wasser und Weingeist schwer, in heissem leicht löslich, in Aether fast unlöslich sind, schmilzt bei  $+130^{\circ}C.$  zur gelben, amorph erstarrenden Flüssigkeit und zersetzt sich in höherer Temperatur. Säuren liefern damit Rhodanwasserstoff und Zersetzungsproducte des Sinapins. Versetzt man eine heisse concentrirte alkoholische Lösung des Rhodansinapins mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so krystallisirt saures schwefelsaures Sinapin,  $C^{32}H^{48}N^2O^{10} \cdot 2H^2S^2 + 4H^2$ , in kleinen Blättchen heraus; durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser erhält man eine intensiv gelbe, alkalisch reagirende und Metalloxyde fällende Auflösung von Sinapin, die aber beim Abdampfen eine grüne, dann rothe und zuletzt braune Färbung annimmt und sich zersetzt. Mit Barytwasser gekocht zerfällt das Rhodansinapin in Rhodanbaryum, Sinapinsäure und Sinkalinhydrat. Die Sinapinsäure,  $H^2C^{22}H^{20}O^8$ , krystallisirt in kleinen farblosen Säulen, die über  $+150^{\circ}C.$  schmelzen, in grösserer Hitze sich zersetzen, löst sich schwer in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in heissem Alkohol, nicht in Aether, ebenso wenig in Säuren, aber giebt mit Basen lösliche, krystallisirbare, mit Ausnahme des Barytsalzes, sehr leicht zersetzbare Salze. Die neutralen alkalischen Salze werden an der Luft schnell roth, grün und zuletzt braun. Sinkalin,  $C^{10}H^{28}N^2O^2$ , wird aus der eben angeführten, durch Kochen von Rhodansinapin mit Barytwasser erhaltenen Auflösung, aus der man sich allen sinapinsäuren Baryt absetzen lässt, dadurch gewonnen, dass man das Rhodanbaryum mittelst eines Gemenges von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul als weisses Kupferrhodanür gemengt mit schwefelsaurer Baryterde fällt, den Ueberschuss der beiden Metallsalze durch Barytwasser und dieses wieder durch Kohlensäure entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit eindampft. Man erhält im Rückstande eine krystallinische zerfliessliche Masse von kohlen-saurem Sinkalin, das man durch Salzsäure in salzsaures Salz verwandelt und hieraus durch Silberoxyd die Basis frei macht. Das Sinkalinhydrat ist farblos, krystallinisch, zieht schnell Wasser und Kohlensäure an, reagirt stark alkalisch, fällt Metalloxyde und scheidet selbst Baryterde aus ihren Salzen ab; seine Salze sind meist zerfliesslich. Durch stärkere Basen wird es zersetzt. — Was die Ursache des scharfen Geschmacks ist, den zerriebener, weisser, mit Wasser angerührter Senf annimmt, ist noch unbekannt.

Glycin,  $C^4 H^{10} N^2 O^4$ , erzeugt sich durch Kochen von Proteinsubstanzen und Leim (daher Leimstüss) mit Säuren oder Alkalien (S. 357) und entsteht bei der Zersetzung der Hippursäure (S. 444) durch Säuren, sowie der in der Galle vorkommenden Glycocholsäure durch Säuren und Alkalien. Am reinsten erhält man das Glycin aus der Hippursäure, die man längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kochen, die abgeschiedene Benzoesäure auskrystallisiren lässt, aus der Flüssigkeit durch Barytwasser Schwefelsäure und Benzoesäure ausfällt, den Ueberschuss der Baryterde durch Kohlensäure entfernt und dann zur Krystallisation eindampft. Das Glycin krystallisirt in farblosen, harten, zwei- und eingliedrigen Krystallen, welche bei  $+ 178^{\circ}$  C. unter Zersetzung schmelzen, süß schmecken, sich in Wasser leicht lösen, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind. Es reagirt neutral, verbindet sich aber mit Säuren zu krystallisirbaren, sehr leicht auflöselichen Salzen, aus denen es krystallinisch gefällt werden kann, wenn man Ammoniak und dann Alkohol zusetzt. Dann löst auch seine wässrige Solution manche Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, auf und giebt damit krystallisirbare Verbindungen. Selbst mit Salzen, z. B. salpetersaurem Kali, geht es leicht lösliche und krystallisirbare Verbindungen ein. Salpetrige Säure verwandelt das Glycin in Glycinsäure, Wasser und Stickstoff (s. S. 444); die gebildete Säure muss mit Aether ausgezogen werden, weil die zugleich entstandene Salpetersäure beim Abdampfen die Glycinsäure zu Oxalsäure oxydiren würde.

Das Glycin ist ausser in der bei den Amidsäuren erwähnten Hippursäure (S. 449) auch in den gepaarten Säuren der Galle der verschiedenen Klassen der Wirbelthiere enthalten. Die Galle ist eine bräunlichgelbe oder grün gefärbte, fadenziehende Flüssigkeit von unangenehmem Geruche, bitterem Geschmacke, schwach alkalischer Reaction und besteht im Mittel aus 90 pct. Wasser und 10 pct. festen Bestandtheilen. Letztere werden von den Natronsalzen zweier stickstoffhaltiger Säuren, Cholesterin, verseifbaren Fetten, Thierschleim, Farb- und Extractivstoffen und einigen Natron-, Kali- und Kalksalzen mit Phosphorsäure und Chlor ausgemacht. Die absolute und relative Menge dieser Stoffe, sowie die Natur der beiden stickstoffhaltigen Säuren ist bei der Galle verschiedener Thiere verschieden; in der letzten Beziehung weicht die Galle des Schweins von der aller andern Wirbelthiere ab. Die Galle lässt sich mit Wasser unzersetzt zu einer schäumenden, wie Seifbrühe reinigenden Flüssigkeit (vergl. S. 380) vermischen, erleidet aber durch Fäulniss sowohl, als durch chemische Reagenzien sehr leicht Zersetzungen. Der Weg, durch den man aus der Galle aller übrigen Thiere, mit Ausnahme des Schweins, die charakteristischen Bestandtheile, die stickstoffhaltigen Säuren nämlich, abscheidet, ist folgender. Frische Galle wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol behandelt, wodurch der Schleim und einige anorganische Salze zurückbleiben, durch Digestion mit Thierkohle vom Farbstoff befreit und dann mit Aether versetzt, worauf sich sogleich eine zähe Masse von glycocholsaurem und taurocholsaurem Natron ausscheidet, die sich nach einiger Zeit in ein Haufwerk feiner Krystalle verwandelt. Man giesst die Flüssigkeit davon ab, spült die Krystalle mit Aether rein, löst sie in Wasser und versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Nach längerem Stehen scheiden sich feine Krystalle von Glycocholsäure aus der milchigen Flüssigkeit, während die Taurocholsäure gelöst bleibt. Letztere lässt sich hierbei nicht gewinnen, kann aber aus frischer Galle auf die Weise dargestellt

werden, dass man zuerst aus ihr durch essigsäures Bleioxydul Schleim, Farbstoff und Glycocholsäure ausfällt, das Filtrat darauf mit basisch essigsaurem Bleioxydul versetzt, wodurch die übrige Glycocholsäure und ein Theil der Taurocholsäure niedergeschlagen wird, dann filtrirt und den Rest der letztern durch basisch essigsäures Bleioxydul und Ammoniak ausscheidet. Durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff erhält man aus dem Bleiniederschlage die freie Taurocholsäure, die sich aber beim Eindampfen schon zersetzt und nur in Verbindung mit Alkali eingetrocknet werden kann. Man kennt daher die Eigenschaften der freien Taurocholsäure nicht, sondern hat ihre Zusammensetzung nur aus ihren Zersetzungsproducten erschlossen. Die Methode der Darstellung der stickstoffhaltigen Säuren der Schweinegalle, der Hyocholsäure und Hyocholeinsäure ist eine andere. Nach dem Eindampfen der frischen Galle und Behandeln des Rückstandes mit Wasser und Thierkohle zur Entfernung des Schleims und Farbstoffs, fällt man das hyocholsaure Natron durch Glaubersalz aus der wässerigen Lösung, worin das hyocholeinsäure Natron gelöst bleibt, das man bis jetzt noch gar nicht isolirt hat und dessen Mischung daher auch nur aus den Zersetzungsproducten bestimmt worden ist. — Die Glycocholsäure,  $\dot{H} C^{52} H^{84} N^2 O^{11}$ , krystallisirt in haarförmigen, weissen, seidenglänzenden Krystallen, schmeckt bitterlich süß, reagirt schwach sauer, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. Sie ist schmelzbar und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Schwefelsäure und dann mit Zuckerlösung versetzt färbt sie sich intensiv violett (Reaction auf Galle). Ihre alkalischen Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, werden durch Alkalien oder Salze aus den wässerigen Lösungen verdrängt und krystallisiren nur aus alkoholischen Lösungen nach Zusatz von Aether; die Salze der Erden und schwermetallischen Oxyde sind in Wasser unlöslich. — Durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure zersetzt sich die Glycocholsäure unter Aufnahme des Elementes des Wassers in Glycin- und Choloïdinsäure,  $\dot{H} C^{52} H^{84} N^2 O^{11} + \dot{H} = C^4 H^{10} N^2 O^4 + C^{48} H^{78} O^9$ . Die Choloïdinsäure,  $C^{48} H^{78} O^9$ , ist amorph, harzartig, leicht schmelzbar, bitter schmeckend, in Wasser fast unlöslich, in Aether wenig, in Alkohol und Alkalien leicht löslich und von saurer Reaction. Dadurch, dass man sie einer hohen Temperatur aussetzt, oder längere Zeit mit verdünnten Säuren kocht, giebt sie nach und nach die Elemente von  $3\dot{H}$  ab und wird zuletzt in Dyslysin,  $C^{48} H^{72} O^6$ , verwandelt, einen amorphen, harzartigen, weniger schmelzbaren Körper, der in Wasser, kaltem Alkohol und Alkalien unlöslich, in heissem Alkohol wenig, in Aether leichter löslich ist. — Durch Kochen mit alkalischen Lösungen (z. B. Baryterdehydrat) zerfällt die Glycocholsäure in Glycin und Cholalsäure,  $\dot{H} C^{52} H^{84} N^2 O^{11} + 2\dot{H} = C^4 H^{10} N^2 O^4 + C^{48} H^{80} O^{10}$ . Die Cholalsäure,  $\dot{H} C^{48} H^{78} O^9$ , krystallisirt in farblosen, glänzenden Quadratachtflächern, schmeckt schwach bitter, ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Alkalien, in Verbindung mit welchen sie stark bitter und hinterher süßlich schmeckt. Sie giebt die Gallenreaction. Durch kochende verdünnte Säuren wird sie in die harzartigen Producte von der Choloïdinsäure an bis zum Dyslysin übergeführt. Sie ist in grosser Menge in gefaulter Galle vorhanden. — Die Taurocholsäure,  $C^{52} H^{90} N^2 O^{14} S^2$ , zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Taurin und Choloïdinsäure oder deren weitere Umwandlungs-



producte bis zum Dyslysin,  $C^{52} H^{90} N^2 O^{14} S^2 + \dot{H} = C^4 H^{14} N^2 O^6 S^2 + C^{48} H^{78} O^9$ ; beim Kochen mit Alkalien aber in Taurin und Cholalsäure,  $C^{52} H^{90} N^2 O^{14} S^2 + 2\dot{H} = C^4 H^{14} N^2 O^6 S^2 + C^{48} H^{80} O^{10}$ . Das Taurin,  $C^4 H^{14} N^2 O^6 S^2$ , krystallisirt in farblosen, harten, zwei- und eingliedrigen Krystallen, die schwach stechend schmecken, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Es kann ohne Zersetzung mit Salpetersäure gekocht und bis auf  $+ 240^0 C.$  erhitzt werden, giebt keine Verbindungen und liefert mit Kalihydrat geschmolzen unter Ammoniak- und Wasserstoffentwicklung schweflig- und essigsäures Kali. Man kann es aus Galle dadurch darstellen, dass man sie mit Salzsäure kocht, die Flüssigkeit, welche hauptsächlich Taurin, Glycin und Kochsalz enthält, von den harzartigen Zersetzungsproducten der Gallensäure abgiesst, concentrirt, mit Alkohol versetzt und das gefällte Taurin umkrystallisirt. Künstlich kann es dadurch dargestellt werden, dass man isäthionsaures Ammoniak ( $N\dot{H}^4, C^4 H^{10} O$ )  $\ddot{S}^2 (= C^4 H^{18} N^2 O^8 S^2)$  bis auf  $+ 230^0 C.$  erhitzt, wobei es 2 Mischungsgewichte Wasser abgiebt, den Rückstand in Wasser löst und mit Alkohol versetzt, wodurch Taurin herauskrystallisirt. — Die Galle der Hunde und Schlangen enthält nur taurocholsaures Natron, in der der übrigen Thiere ist dasselbe entschieden vorwaltend, in der Ochsen- und Schweinegalle dagegen enthält in überwiegender Menge Hyocholsäure und nur eine geringe Quantität Hyocholeinsäure. Die Hyocholsäure,  $C^{54} H^{86} N^2 O^{10}$ , aus dem Natronsalz durch Salzsäure isolirt, ist eine ungefärbte, harzartig amorphe Masse, die in Wasser unlöslich, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich ist, in dieser Lösung sauer reagirt und mit den Alkalien in Wasser lösliche, sehr bitter schmeckende, mit den übrigen Oxyden in Wasser unlösliche, meist in Alkohol lösliche Salze giebt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Glycin und einen dem Dyslysin ähnlichen Körper von der Mischung  $C^{50} H^{76} O^6$ , nämlich  $C^{54} H^{86} N^2 O^{10} = C^4 H^{10} N^2 O^4 + C^{50} H^{76} O^6$ . Durch Kochen mit Alkalien zersetzt sie sich aber in Glycin und Hyocholalsäure,  $C^{54} H^{86} N^2 O^{10} + 2\dot{H} = C^4 H^{10} N^2 O^4 + C^{50} H^{80} O^8$ . Die Hyocholalsäure,  $\dot{H} C^{50} H^{78} O^7$ , krystallisirt in Warzen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und giebt mit den Alkalien lösliche, mit den übrigen Metalloxyden unlösliche Verbindungen. — Die Hyocholeinsäure,  $C^{54} H^{90} N^2 O^{12} S^2$ , giebt beim Kochen mit Alkalien Taurin und Hyocholalsäure. — Der Farbstoff der Galle ist dadurch ausgezeichnet, dass er durch Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, zuerst grün, dann blau, violett, roth, gelb und zuletzt zerstört wird.

Die veränderten Gallenbestandtheile finden sich in den Excrementen und sind Ursache der Färbung derselben zumal bei den Fleischfressern. Neben ihnen gehören noch zu den Bestandtheilen der Excremente Schleim, Fett, Reste der Nahrung, Salze, namentlich phosphorsaure, der Alkalien, Kalk- und Bittererde, bei Pflanzenfressern durch Chlorophyll gefärbte Cellulose, und eine grosse aber sehr veränderliche Menge Wasser.

Alanin,  $C^6 H^{14} N^2 O^4$ , entsteht aus einem Gemisch von Aldehydammoniak (S. 431), Blau- und Salzsäure durch Abdampfen als salzsaures Salz gemengt mit Salmiak. Durch Ausziehen des salzsauren Alanins mit Aetheralkohol, Abdunsten des Lösungsmittels und Zersetzen mit Bleioxydulhydrat

und Wasser, erhält man eine Lösung von Alanin-Bleioxydul, aus der man letzteres durch Schwefelwasserstoff entfernt. Das Alanin bildet farblose, perlmutterglänzende Krystalle, schmeckt süß, reagirt neutral, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether unlöslich, und lässt sich unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Es giebt mit Säuren Salze, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es ist dem Glycin homolog, insofern es sich ebenso mit Metalloxyden und Salzen verbindet, und durch salpetrige Säure in Milchsäure, Wasser und Stickstoff zersetzt wird. Mit dem Lactamid (S. 442), mit dem es diese letztere Zersetzung theilt, ist es metamerisch.

Leucin,  $C^{12} H^{26} N^2 O^4$ , entsteht durch die Fäulniss von Proteinsubstanzen, oder durch das Kochen derselben oder des Leims mit verdünnter Schwefelsäure oder Alkalien, oder durch das Schmelzen von Proteinstoffen mit Kalihydrat (vergl. S. 357), oder durch Zersetzung des Thialdins mit Silberoxyd. Durch letzteres Verfahren kann man es darstellen, wenn man getrocknetes Eiweiss mit Kalihydrat so lange, bis das erste starke Aufschäumen vorüber ist, erhitzt, in Wasser löst, mit Schwefelsäure neutralisirt, zum Trocknen abdampft und mit heissem Alkohol das Leucin auszieht. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, die geschmacklos sind, sich schmelzen und sublimiren lassen, in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter, in Aether unlöslich sind und durch concentrirte Säuren nicht zersetzt werden. Mit Kalihydrat geschmolzen wird es unter Ammoniakentwicklung in Kohlensäure und Valeriansäure zersetzt; durch Destillation mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt es Valeronitril (S. 445). Es reagirt zwar neutral, verbindet sich aber doch mit manchen Säuren zu krystallisirbaren Salzen, und erweist sich als Homologe des Alanins und Glycins durch seine Eigenschaft auch mit Metalloxyden und Salzen Verbindungen einzugehen, und durch salpetrige Säure in Wasser, Stickstoff und Leucinsäure zu zerfallen. Die Leucinsäure,  $H^2 C^{24} H^{20} O^{10}$ , ist der Milchsäure ähnlich und verhält sich ihr und der Glycinsäure homolog.

Tyrosin,  $C^{18} H^{22} N^2 O^6$ , entsteht zugleich mit Leucin auf die bei diesem angegebenen Weisen und krystallisirt in seidenglänzenden haarförmigen Krystallen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leichter, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Es reagirt neutral, löst sich aber leicht, sowohl in Säuren, als in Alkalien und giebt auch damit krystallisirbare, in Alkohol lösliche, aber sehr leicht zersetzbare Verbindungen. Aus der Lösung in starker Salpetersäure setzt es Krystalle von salpetersaurem Nitrotyrosin,  $C^{18} H^{20} N^4 O^{10} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{H}} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$ , ab; das Nitrotyrosin vereinigt sich in ähnlicher Weise mit Säuren und Basen zu krystallisirbaren Verbindungen.

Kreatin,  $C^8 H^{18} N^6 O^4$ , ist ein Bestandtheil des Muskelfleisches aller Thiere und ist am besten aus dem Fleische des Kabeljaus darzustellen, das man zerhackt, auspresst, den Saft durch Erhitzen vom Albumin und durch Barytwasser von den Säuren (zumal Phosphorsäure) befreit und dann zur Krystallisation eindampft. Das Kreatin bildet farblose, zwei- und eingliedrige Krystalle, mit  $2H$ , die bei  $+100^{\circ} C.$  durch Wasserverlust milchweiss werden, schwach bitter und kratzend schmecken, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter, in Alkohol und Aether unlöslich sind, neutral reagiren und sich nur schwierig mit Säuren zu zum Theil krystallisirbaren Salzen verbinden. Durch

Erhitzen mit überschüssigen Säuren zersetzt es sich in Kreatinin und Wasser, durch Erhitzen mit Alkalien in Sarkosin und Harnstoff, welcher letztere wieder in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt.

Kreatinin,  $C^8 H^{14} N^6 O^2$ , ist im Harn und Muskelfleisch enthalten und entsteht, wie eben angegeben, aus Kreatin. Man stellt es dar durch Abdampfen des Kreatins mit verdünnter Schwefelsäure und Behandeln des Rückstandes mit kohlensaurer Baryterde und Wasser. Es krystallisirt in farblosen, zwei- und eingliedigen Krystallen, die in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich sind, alkalisch reagiren, Ammoniaksalze zersetzen und mit Säuren meist krystallisirbare Salze liefern. Mit Chlorzink und einigen andern Metallsalzen verbindet es sich zu krystallinischen Körpern, unter denen das Kreatininzinkchlorid,  $C^8 H^{14} N^6 O^2 Zn Cl$ , das in warzenförmigen Gruppen feiner Krystalle anschiesst, in kaltem Wasser sich sehr schwer und in Alkohol gar nicht löst, besonders charakteristisch ist. Beim Zersetzen dieser Verbindung mit Schwefelwasserstoffammoniak, sowie auch beim längern Stehen einer wässerigen Lösung des Kreatinins, wird ein Theil desselben immer in Kreatin übergeführt; man kann beide durch heissen Alkohol trennen.

Sarkosin,  $C^6 H^{14} N^2 O^4$ , erhält man am besten durch Kochen von Kreatin mit Baryterdehydrat, Ausfällen der Baryterde mit Kohlensäure und Eindampfen. Es bildet farblose, zweigliedrige Krystalle, von süsslich scharfem Geschmacke, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer und in Aether unlöslich, lässt sich schmelzen und ohne Veränderung sublimiren, reagirt neutral und giebt mit Säuren sehr leicht auflösliche Salze. Es ist isomerisch mit Alanin, und metapolymerisch mit Lactamid.

Ammelin,  $C^6 H^{10} N^{10} O^2$ , entsteht aus Melamin (S. 146 und 475) durch Kochen mit Alkalien oder Säuren und ist schon S. 146 beschrieben.

Guanin,  $C^{10} H^{10} N^{10} O^2$ , ist ein Bestandtheil des Guano (Vögelkoth) und auch in den Excrementen anderer niederer Thierarten (z. B. Spinnen) gefunden worden. Man digerirt Guano mit Kalkmilch, wodurch die alkalischen Salze desselben zersetzt werden und die freigewordenen Alkalien das Guanin lösen, filtrirt, wenn eine Probe beim Kochen grünlichgelb wird, und sättigt mit Salzsäure. Nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag von Harnsäure und Guanin, aus dem man durch kochende Salzsäure das Guanin auszieht und durch Ammoniak fällt. Das Guanin ist ein gelbliches, krystallinisches Pulver, das in Wasser unlöslich, in Alkalien und Salzsäure löslich ist, mit Säuren krystallisirbare, aber durch Wasser zersetzbare Salze giebt und sich auch mit Oxyden und Salzen verbinden lässt.

Harnstoff,  $C^2 H^8 N^4 O^2$ , ist der charakteristische Bestandtheil des Harns der Säugethiere, findet sich ausserdem in grosser Menge in der Glasfeuchtigkeit des Auges, in geringer im Blute, und entsteht durch Erwärmen einer Lösung von cyansaurem Ammoniak, durch Zersetzung der Harnsäure und deren Umwandlungsproducte (S. 420 und 421), der Allophansäure (S. 451), des Oxanids (S. 441), des Kreatins u. s. w. Er krystallisirt in farblosen, kühlend schmeckenden Säulen, schmilzt bei  $+ 120^{\circ} C$ . und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch, zerfällt in höherer Temperatur in Ammoniak, Cyanursäure (S. 143) und geringe Mengen von Ammelid (S. 147) und Biuret,  $C^4 H^{10} N^6 O^4$ , eine farblose, indifferente Substanz, die sich in Wasser und Alkohol löst, aus ersterem wasserhaltig, aus letzterem wasserfrei krystallisirt, und mit Kali und Kupfervitriol roth wird. Der Harnstoff löst sich sehr leicht in Was-

ser, auch leicht in Alkohol, aber fast gar nicht in Aether; er reagirt neutral. Seine wässerige Lösung kann unverändert gekocht werden, unter Umständen aber nimmt er die Elemente von 2 Mischungsgewichten Wasser auf und setzt sich damit in Kohlensäure und Ammoniak um; es geschieht dies beim Erhitzen mit Wasser bis über  $+ 200^{\circ}$  C. in verschlossenen Röhren, beim Kochen mit Schwefelsäure und alkalischen Laugen, in Berührung mit sich zersetzenden Proteinstoffen und dergl. Der Harnstoff verbindet sich nicht nur mit Säuren, sondern auch, wie die meisten der zuletzt aufgeführten Basen, mit Metalloxyden und Salzen. Dahin gehören: salpetersaurer Harnstoff,  $C^2 H^8 N^4 O^2 \ddot{H} \ddot{N}$ , in glänzenden, weissen Schuppen krystallisirend, die in Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich sind. Salpetrige Säure zerfällt mit dem Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff. Oxalsaurer Harnstoff,  $C^2 H^8 N^4 O^2 \ddot{H} C^2 O^3 + 2\ddot{H}$ , krystallisirt in Blättern, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Mit salpetersaurem Silberoxyd und mit Kochsalz giebt der Harnstoff krystallisirbare, mit Quecksilberoxyd amorphe weisse oder gelbe Verbindungen.

Man erhält Harnstoff auf künstlichem Wege, wenn man cyansaures Kali (S. 167) in wässriger Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak mischt, im Wasserbade abdampft, und den mit dem cyansauren Ammoniumoxyd metamerischen Harnstoff, der aus jenem durch Erhitzen entstanden ist, mit Alkohol auszieht. Aus dem Urin stellt man ihn dar durch Eindampfen bis zur Syrupsdicke und Zusatz von Salpetersäure, worauf salpetersaurer Harnstoff herauskrystallisirt, der kalt abgewaschen, ausgepresst, und in heisser sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst und umkrystallisirt wird. Durch kohlen saure Baryterde zersetzt, eingedampft und mit Alkohol ausgezogen, erhält man freien Harnstoff.

Der normale Menschenharn setzt in der Ruhe Flocken von Blasenschleim ab, ist schwerer als Wasser, reagirt sauer von saurem phosphorsaurem Natron und enthält etwa 7 bis 8 pct. fester Körper. Unter diesen ist der Hauptbestandtheil (etwa 3 pct.) Harnstoff, ausserdem findet sich darin Harnsäure, auch hippursaures Natron, Kreatin, Kreatinin, Farb- und Extractivstoffe und anorganische Salze (etwa 2 pct.), namentlich Chlorkalium und Chlornatrium, schwefelsaure Alkalien, saures phosphorsaures Natron, phosphorsaure Kalk- und Bittererde. Ausserdem nimmt der Harn manche andere Substanzen auf, die in den Magen gelangen, wie Salpeter, organische Säuren, flüchtige Oele, Farbstoffe u. s. w. Die Salze der organischen Säuren wandeln sich aber in kohlen saure Salze, Benzoësäure und Zimmtsäure in Hippursäure um. Durch Stehen in Berührung mit dem Blasenschleim fängt der Harn sehr bald an, sich zu verändern, wird zuerst sauer von Essig- und Milchsäure, setzt Harnsäure ab, und giebt zuletzt unter Zersetzung des Harnstoffs kohlen saures Ammoniak und ein krystallinisches Sediment von phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde.

Dem Harnstoffe schliesst sich eine Reihe von Verbindungen an, die sich demselben homolog verhalten, und die sich als Harnstoffe betrachten lassen, worin ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch ein oder mehrere Mischungsgewichte organischer Radicale vertreten sind. Man nennt sie zusammengesetzte Harnstoffe. So wie Harnstoff durch metamerischen Umsatz von cyansaurem Ammoniumoxyd entsteht, bilden sich die zusammengesetzten Harnstoffe durch metamerischen Umsatz der cyansauren Salze der Amidbasen, und lassen sich daher auch durch Einwirkung von Am-

moniak oder Amidbasen auf cyansaure Aetherarten oder von Wasser auf letztere (wobei Cyansäure zerlegt und Kohlensäure und Ammoniak gebildet wird) erzeugen. Die zusammengesetzten Harnstoffe reagieren zwar neutral, geben aber wie der Harnstoff selbst Salze, namentlich mit Salpetersäure. Alkali zersetzt den gewöhnlichen Harnstoff unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak, und ebenso zerfallen die zusammengesetzten Harnstoffe in Kohlensäure und Ammoniak oder Amidbasen. Einige der bis jetzt dargestellten zusammengesetzten Harnstoffe sind folgende.

**Methylharnstoff**,  $C^4 H^{12} N^4 O^2 = C^2 (H^6. C^2 H^6) N^4 O^2$ , entsteht durch Abdampfen gemischter Lösungen von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Methylamin, und wird durch Ausziehen aus dem Rückstande mit Alkohol gewonnen. Es krystallisirt in farblosen, zerfliesslichen Säulen und wird aus concentrirter Lösung durch Salpetersäure als salpetersaures Salz gefällt. Mit Kalilösung erhitzt zersetzt es sich in Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin.

**Dimethylharnstoff**,  $C^6 H^{16} N^4 O^2 = C^2 (H^4. 2C^2 H^6) N^4 O^2$ , bildet sich bei der Einwirkung von Wasser oder Methylamin auf cyansaures Methyloxyd (S. 455), und ist krystallisirbar, schmelzbar bei  $+ 97^\circ C.$ , flüchtig, ohne Zersetzung, leicht löslich in Wasser und Alkohol, durch Kali in Kohlensäure und Methylamin zerfallend.

**Aethylharnstoff**,  $C^6 H^{16} N^4 O^2 = C^2 (H^6. C^4 H^{10}) N^4 O^2$ , mit vorigem metamerisch, erzeugt sich durch Einwirkung des wässerigen Ammoniaks auf cyansaures Aethyloxyd, und krystallisirt in Säulen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sind, giebt ein sehr leicht lösliches salpetersaures Salz und zersetzt sich mit Kali in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylamin.

**Diäthylharnstoff**,  $C^{10} H^{24} N^4 O^2 = C^2 (H^4. 2C^4 H^{10}) N^4 O^2$ , entsteht durch Einwirkung von Wasser oder Aethylamin auf cyansaures Aethyloxyd; sein salpetersaures Salz ist krystallisirbar und zerfliesslich. Durch Kali verwandelt er sich in Kohlensäure und Aethylamin.

**Methyläthylharnstoff**,  $C^8 H^{20} N^4 O^2 = C^2 (H^4. C^2 H^6. C^4 H^{10}) N^4 O^2$ , bildet sich bei der Einwirkung von Methylamin auf cyansaures Aethyloxyd und ist sehr zerfliesslich. Mit Kali giebt er Kohlensäure, Methylamin und Aethylamin.

**Amylharnstoff**,  $C^{12} H^{28} N^4 O^2 = C^2 (H^6. C^{10} H^{22}) N^4 O^2$ , entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf cyansaures Amyloxyd, giebt ein luftbeständiges und krystallisirbares salpetersaures Salz, und zersetzt sich mit Kali in Kohlensäure, Ammoniak und Amylamin.

**Aethylamylharnstoff**,  $C^{16} H^{36} N^4 O^2 = C^2 (H^4. C^4 H^{10}. C^{10} H^{22}) N^4 O^2$ , bildet sich durch Einwirkung des Amylamins auf cyansaures Aethyloxyd, giebt mit Kali Kohlensäure, Aethylamin und Amylamin.

**Aethylphänylharnstoff**,  $C^{18} H^{24} N^4 O^2 = C^2 (H^4. C^4 H^{10}. C^{12} H^{10}) N^4 O^2$ , wird durch Auflösen von Anilin in cyansaurem Aethyloxyd erhalten, ist krystallinisch und zersetzt sich mit Kali in Kohlensäure, Aethylamin und Anilin (Phänylamin).

In allen vorstehend erwähnten zusammengesetzten Harnstoffen ist entweder 1 oder 2 Äquivalente Wasserstoff durch 1 oder 2 Mischungsgewichte or-

ganischer Radicale ersetzt; man hat aber auch schon Harnstoffe hergestellt, in denen selbst alle 4 Aequivalente Wasserstoff durch ebensoviel Mischungsge-  
wichte organischer Radicale vertreten sind, wie den durch Einwirkung von  
Teträthylammoniumoxyd auf cyansaures Aethyloxyd entstehenden Teträthyl-  
harnstoff,  $C^{16} H^{40} N^4 O^2 = C^2 (4C^4 H^{10}) N^4 O^2$ .

### c. Schwefelhaltige Basen.

Thiosinamin,  $C^8 H^{16} N^4 S^2$ , entsteht durch Hinstellen von Senföl  
mit wässerigem Ammoniak (S. 392), und krystallisirt in farblosen Säulen, die  
bitter schmecken, bei  $+70^{\circ}$  C. schmelzen, in höherer Temperatur sich zer-  
setzen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter löslich sind. Mit  
Bleioxydul oder Quecksilberoxyd giebt es Schwefelmetall und Sinamin. Es  
reagirt neutral, seine Salze sauer, durch Wasser werden sie leicht zersetzt.

Thialdin,  $C^{12} H^{26} N^2 S^4$ , wird durch Einleiten von Schwefelwasser-  
stoffgas in eine wässerige Lösung von Aldehydammoniak dargestellt. Es bildet  
farblose Krystalle von unangenehm, haftendem Geruch, ist schmelzbar bei  
 $+43^{\circ}$  C. und lässt sich in einem Luftstrome sublimiren. In Wasser ist es  
wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Es giebt zum Theil  
krystallisirbare Salze. Man kann es betrachten als Leucin, in welchem der  
Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Daher verwandelt sich denn auch Thi-  
aldin mit Wasser und frischgefälltem Silberoxyd in einer verschlossenen Glas-  
röhre eine Zeitlang erhitzt in Schwefelsilber und Leucin.

Thiacetonin,  $C^{18} H^{38} N^2 S^4$ , entsteht durch Einleiten von Schwefel-  
wasserstoff in Aceton, das mit Ammoniakgas gesättigt worden, krystallisirt in  
gelblichem Halbzeimalsechsfächern, ist schwer löslich in Wasser, leicht  
löslich in Alkohol und Aether, reagirt alkalisch und verbindet sich mit Säuren.

**Tabelle der Aequivalente der Grundstoffe nach neueren Bestimmungen oder Annahmen.**

| Namen.              | O=100  | H=1    | Namen.               | O=100  | H=1   |
|---------------------|--------|--------|----------------------|--------|-------|
| Aluminium, Al, . .  | 342    | 27,36  | Molybdän. . . . .    | 575    | 46    |
| Antimon, Sb, . .    | 1612,5 | 129    | Natrium. . . . .     | 287,5  | 23    |
| Arsenik, As, . . .  | 937,5  | 75     | Nickel . . . . .     | 370    | 29,6  |
| Baryum . . . . .    | 856,5  | 68,52  | Osmium . . . . .     | 1242,5 | 99,4  |
| Beryllium, Be . .   | 175    | 14     | Palladium . . . . .  | 665,5  | 53,24 |
| Blei . . . . .      | 1294,5 | 103,56 | Phosphor, P, . . .   | 387,5  | 31    |
| Bor . . . . .       | 136    | 10,9   | Platin . . . . .     | 1232   | 98,56 |
| Brom, Br, . . . .   | 1000   | 80     | Quecksilber. . . .   | 1250   | 100   |
| Cadmium . . . . .   | 697    | 55,76  | Rhodium . . . . .    | 652,5  | 52,2  |
| Calcium . . . . .   | 250    | 20     | Ruthenium . . . .    | 652,5  | 52,2  |
| Cer . . . . .       | 591    | 47,28  | Sauerstoff. . . . .  | 100    | 8     |
| Chlor, Cl, . . . .  | 443,5  | 35,48  | Schwefel . . . . .   | 200    | 16    |
| Chrom . . . . .     | 334,5  | 26,76  | Selen . . . . .      | 495    | 39,6  |
| Didym . . . . .     | 620    | 49,6   | Silber . . . . .     | 1350   | 108   |
| Eisen . . . . .     | 350    | 28     | Stickstoff, N, . . . | 175    | 14    |
| Fluor, F, . . . . . | 237,5  | 19     | Strontium . . . . .  | 548    | 43,84 |
| Gold, Au, . . . .   | 2458   | 196,66 | Tellur . . . . .     | 802    | 64,16 |
| Jod, J, . . . . .   | 1586   | 127    | Thorium . . . . .    | 744    | 59,52 |
| Iridium . . . . .   | 1232   | 98,56  | Titan . . . . .      | 301,5  | 24,12 |
| Kalium . . . . .    | 490    | 39,2   | Uran . . . . .       | 750    | 60    |
| Kiesel . . . . .    | 277,5  | 22,2   | Vanadin . . . . .    | 857    | 68,56 |
| Kobalt . . . . .    | 369    | 29,52  | Wasserstoff, H, . .  | 12,5   | 1     |
| Kohlenstoff . . . . | 75     | 6      | Wismuth . . . . .    | 1300   | 104   |
| Kupfer . . . . .    | 396    | 31,68  | Wolfram . . . . .    | 1150   | 92    |
| Lanthan . . . . .   | 588    | 47     | Zink . . . . .       | 406,5  | 32,52 |
| Lithium . . . . .   | 81,5   | 6,52   | Zinn . . . . .       | 725    | 58    |
| Magnesium . . . .   | 150    | 12     | Zirkonium, Z, . .    | 840    | 67,2  |
| Mangan . . . . .    | 345    | 27,6   |                      |        |       |

## Einige Aufgaben zur Erläuterung der chemischen Proportionslehre.

---

1. Wieviel Loth Sauerstoff sind in einem Pfunde chlorsauren Kalis enthalten?

Das chlorsaure Kali ist  $\text{K Cl}$  (S. 166), folglich besteht es aus

|   |                         |   |       |
|---|-------------------------|---|-------|
| 1 | Mischungsgewicht Kalium | = | 490   |
| 2 | " "                     | = | 443,5 |
| 6 | " "                     | = | 600   |

also ist das Mischungsgewicht des chlors. Kalis = 1533,5

In 1533,5 Theilen chlorsauren Kalis sind 600 Theile Sauerstoff enthalten; es fragt sich nun, wieviel Loth Sauerstoff in 32 Loth chlorsauren Kalis enthalten seien.

$$\begin{array}{l} \text{Demnach ist} \quad 1533,5 : 600 = 32 : x \\ \text{und also} \quad \quad \quad x = 12,5 \text{ Loth.} \end{array}$$

2. Wieviel Cubikfuss Sauerstoffgas liefert ein Pfund chlorsaures Kali?

Nach Nr. 1 enthält 1 Pfund chlorsaures Kali 12,5 Loth Sauerstoff, welche vollständig daraus durch Erhitzen entwickelt werden können (s. S. 59).

Ein Cubikfuss atmosphärischer Luft wiegt 2,75 Loth (S. 48), das specifische Gewicht des Sauerstoffgases ist 1,105 (S. 58), also wiegt 1 Cubikfuss Sauerstoffgas =  $1,105 \times 2,75 = 3,04$  Loth.

12,5 Loth Sauerstoff sind demnach =  $\frac{12,5}{3,04} = 4,12$  Cubikfuss Sauerstoffgas.

3. Wieviel Loth chlorsaures Kali sind zur Darstellung von 4,12 Cubikfuss Sauerstoffgas erforderlich?

Nach Nr. 2 wiegt 1 Cubikfuss Sauerstoffgas 3,04 Loth, also 4,12 Cubikfuss =  $4,12 \times 3,04 = 12,5$  Loth.

Nach Nr. 1 sind 600 Theile Sauerstoff in 1533,5 Theilen chlorsauren Kalis enthalten; es fragt sich also in wieviel Lothen chlorsauren Kalis 12,5 Loth Sauerstoff enthalten sind.

$$\begin{array}{l} \text{Daher ist} \quad 600 : 1533,5 = 12,5 : x \\ \text{und} \quad \quad \quad x = 3 \text{ Loth.} \end{array}$$



4. Wieviel Schwefelsäurehydrat vom specifischen Gewichte 1,84 liefern 100 Pfund Schwefel?

Das Schwefelsäurehydrat vom specifischen Gewichte 1,84 ist  $\text{H}\ddot{\text{S}}$  (S. 39), es enthält also

|                                |   |                |
|--------------------------------|---|----------------|
| 1 Mischungsgewicht Schwefel    | = | 200            |
| 2 " " Wasserstoff              | = | 12,5           |
| 4 " " Sauerstoff               | = | 400            |
| sein Mischungsgewicht ist also |   | <u>= 612,5</u> |

200 Gewichtatheile Schwefel geben demnach 612,5 Theile Schwefelsäurehydrat; es fragt sich nun, wieviel Schwefelsäurehydrat 100 Pfund Schwefel liefern.

$$\text{Also } 200 : 612,5 = 100 : x$$

$$\text{folglich } x = 306,25 \text{ Pfund.}$$

5. Wieviel Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäurehydrat sind zur Darstellung von 10 Cubikfuss Chlorgas erforderlich?

Das Gewicht eines Cubikfusses atmosphärischer Luft beträgt 2,75 Loth (S. 48), das specifische Gewicht des Chlorgases ist 2,44 (S. 119); also wiegt 1 Cubikfuss Chlorgas  $2,44 \times 2,75 = 6,7$  Loth, und 10 Cubikfuss = 67 Loth.

Nach S. 120 werden zur Chlordarstellung 1 Mischungsgewicht Chlornatrium =  $\text{Na Cl}$ , 1 Mischungsgewicht Braunstein =  $\text{Mn}$ , und 3 Mischungsgewichte Schwefelsäurehydrat =  $3\text{H}\ddot{\text{S}}$  verbraucht, und daraus 2 Mischungsgewichte Chlor =  $2\text{Cl}$  gewonnen.

|                                      |   |             |
|--------------------------------------|---|-------------|
| 1 Mischungsgewicht Natrium           | = | 287,5       |
| 2 " " Chlor                          | = | 443,5       |
| also 1 Mischungsgewicht Chlornatrium | = | <u>731;</u> |

|   |   |             |
|---|---|-------------|
| 1 Mischungsgewicht Mangan               | = | 345         |
| 2 " " Sauerstoff                        | = | 200         |
| also 1 Mischungsgewicht Mangansuperoxyd | = | <u>545;</u> |

|  |   |               |
|--|---|---------------|
| 1 Mischungsgewicht Schwefel              | = | 200           |
| 2 " " Wasserstoff                        | = | 12,5          |
| 4 " " Sauerstoff                         | = | 400           |
| also 1 Mischungsgew. Schwefelsäurehydrat | = | <u>612,5</u>  |
| und 3 Mischungsgewichte                  | = | <u>1837,5</u> |

Die genannten Materialien geben  $2\text{Cl} = 443,5$ ; wenn nun 443,5 Theile Chlor aus 731 Theilen Chlornatrium erhalten werden, so fragt es sich, aus wieviel Chlornatrium 67 Loth Chlor zu gewinnen sind.

$$\text{Demnach } 443,5 : 731 = 67 : 110,48 \text{ Loth Chlornatrium.}$$

Zur Abscheidung von 443,5 Chlor sind 545 Mangansuperoxyd erforderlich, also zur Darstellung von 67 Loth Chlor

$$443,5 : 545 = 67 : 82,3 \text{ Loth Mangansuperoxyd.}$$

Endlich werden zur Abscheidung von 443,5 Chlor 1837,5 Schwefelsäurehydrat gebraucht; zur Darstellung von 67 Loth Chlor sind demzufolge nothwendig

$$443,5 : 1837,5 = 67 : 273 \text{ Loth Schwefelsäurehydrat.}$$

Um 10 Cubikfuss Chlorgas zu entwickeln werden also 110,48 Loth Chlornatrium, 82,3 Loth Mangansuperoxyd, und 273 Loth Schwefelsäurehydrat verbraucht. Da nun der Braunstein nie reines Mangansuperoxyd ist und das Schwefelsäurehydrat gewöhnlich mehr als ein Mischungsgewicht Wasser enthält, so nimmt man von beiden etwas mehr als die Rechnung verlangt. Gesetzt der Braunstein hätte nach einer der S. 216 angegebenen Proben nur 80 % Mangansuperoxyd enthalten, so würden

$80 : 100 = 82,3 : 102,8$  Loth Braunstein erfordert werden.

Und hätte die Schwefelsäure anstatt 18,4 % Wasser, wie im  $\text{H}\ddot{\text{S}}$  enthalten sind (S. 99), deren 25 gehabt, so würden 100 Theile einer solchen Säure an Wirkung  $75 + \frac{18,4 \times 75}{81,6} = 92$  Theilen einer Säure von 1,84 gleich gekommen sein, es würden also

$92 : 100 = 273 : 296,7$  Loth Schwefelsäurehydrat auf 110,48 Loth Kochsalz angewandt werden müssen.

6. Wieviel trockenes Kalkhydrat kann durch 10 Cubikfuss Chlorgas in Chlorkalk verwandelt werden?

Zufolge S. 122 entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Kalk gleichzeitig  $\text{Ca Cl}$  und  $\text{Ca Cl}_2$ ; es werden also 4 Mischungsgewichte Chlor auf 2 Mischungsgewichte Kalkerde,  $\text{Ca}$ , oder 2 Mischungsgewichte Kalkhydrat,  $\text{Ca H}_2$ , verbraucht.

$$\begin{array}{r} \text{Nun ist} \quad 2\text{Ca} = 2 \times 250 = 500 \\ \quad \quad \quad 4\text{H} = 2 \times 12,5 = 25 \\ \quad \quad \quad 4\text{O} = 4 \times 100 = 400 \\ \quad \quad \quad \text{also} \quad 2\text{Ca H} \quad \quad \quad = 925 \\ \quad \quad \quad 4\text{Cl} = 2 \times 443,5 = 887. \end{array}$$

Sind nun  $4\text{Cl} = 10$  Cubikfuss oder nach Nr. 5 = 67 Loth, so ergibt sich das erforderliche Kalkhydrat aus

$$887 : 925 = 67 : 69,87 \text{ Loth Kalkhydrat.}$$

7. Wieviel Gewichtstheile aus Chlorkalk entwickelten Chlors sind erforderlich, um den Eisenoxydulgehalt von 100 Theilen Eisenvitriol in Eisenoxyd zu verwandeln?

Wenn man zu einer mit etwas Schwefelsäure versetzten Auflösung von Eisenvitriol Chlorkalklösung giesst, so wird durch die Schwefelsäure gleichzeitig aus der unterchlorigsauren Kalkerde des Chlorkalks unterchlorige Säure und aus dem Chlorcalcium desselben Chlorwasserstoff entwickelt, die sich im Augenblicke des Freiwerdens zu Chlor und Wasser umsetzen (vergl. S. 120). Das Chlor zersetzt in Gegenwart des Wassers und Eisenvitriols ersteres, und erzeugt Chlorwasserstoff, während der Sauerstoff des Wassers das Eisenoxydul des Eisenvitriols in Eisenoxyd umwandelt. Zu dieser Oxydation ist  $\frac{1}{2}$  Mischungsgewicht Sauerstoff erforderlich, das von  $\frac{1}{2}$  Mischungsgewicht zersetzten Wassers geliefert wurde, dessen Wasserstoffgehalt also von 1 Mischungsgewicht Chlor gebunden werden musste. Daher zeigt die vollendete Oxydation von 1 Mischungsgewicht Eisenvitriol das Freiwerden von 1 Mischungsgewicht  $= \frac{1}{2}$  Aequivalent Chlor aus dem Chlorkalk an.

Das Mischungsgewicht des Eisenvitriols,  $\text{Fe} \ddot{\text{S}} + 7\ddot{\text{H}}$ , (S. 222) berechnet sich

$$\begin{array}{r} \text{Fe} = 350 \\ \text{S} = 200 \\ 14\text{H} = 7 \times 12,5 = 87,5 \\ \hline 11\text{O} = 1100 \\ \hline \text{Fe} \ddot{\text{S}} + 7\ddot{\text{H}} = 1737,5 \\ \text{Cl} = \frac{1}{2} \times 443,5 = 221,7; \\ \text{also } 1737,5 : 221,7 = 100 : 12,76; \end{array}$$

d. h. 12,76 Gewichtstheile Chlor sind erforderlich, um 100 Gewichtstheile Eisenvitriol zu oxydiren. Zu 39 Eisenvitriol werden daher gebraucht

$$100 : 12,76 = 39 : 5 \text{ Gewichtstheile Chlor}$$

(vergl. S. 196).

8. Wieviel Schwefel wird gebraucht, um 1 Pfund kohlen-saures Kali in Fünffach-Schwefelkalium zu verwandeln?

Nach S. 170 entsteht Fünffach-Schwefelkalium neben schwefelsaurem Kali, wenn man kohlen-saures Kali und Schwefel in der Glühhitze zusammenschmilzt. Zur Erzeugung von 1 Mischungsgewicht Schwefelsäure sind 3 Mischungsgewichte Sauerstoff erforderlich, welche aus 3 Mischungsgewichten Kali heraustreten. Daher müssen 4 Mischungsgewichte kohlen-saures Kali vorhanden sein, um das zur Hervorbringung von 1 Mischungsgewicht schwefelsauren Kalis erforderliche Material zu liefern.

Das Mischungsgewicht des kohlen-sauren Kalis berechnet sich

$$\begin{array}{r} \text{K} = 490 \\ \text{C} = 75 \\ 3\text{O} = 300 \\ \hline \text{K} \ddot{\text{C}} = 865; \\ \text{also } 4\text{K} \ddot{\text{C}} = 3460 \\ \text{und } 16\text{S} = 3200 \\ \text{geben } 3\text{K} \text{S}^5, \text{K} \ddot{\text{S}} \text{ und } 4\ddot{\text{C}}; \end{array}$$

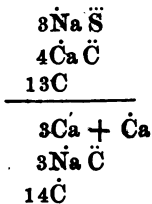
Es ist demnach  $3460 : 3200 = 32 \text{ Loth} : 29,6 \text{ Loth Schwefel}$ .

Weil beim Zusammenschmelzen ein Schwefelverlust durch Abbrennen nicht zu vermeiden ist, so nimmt man gleiche Mengen kohlen-sauren Kalis und Schwefels (vergl. S. 170).

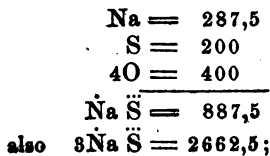
9. Wieviel kohlen-saure Kalkerde und Kohle sind erforderlich, um 100 Pfund schwefelsaures Natron in kohlen-saures Natron zu verwandeln?

Zufolge S. 173 sind die festen Producte des Sodaprocesses basisches Schwefelcalcium  $= 3\text{Ca} + \text{Ca}$  und kohlen-saures Natron,  $\text{Na} \ddot{\text{C}}$ . Zur Erzeugung des erstern sind  $4\text{Ca} \ddot{\text{C}}$  und  $3\text{Na} \ddot{\text{S}}$ , zur Reduction von  $3\text{Ca}$  aber  $3\text{C}$ , von  $3\ddot{\text{S}}$   $9\text{C}$  und von  $1\ddot{\text{C}}$  (da  $3\ddot{\text{C}}$  von  $3\text{Na}$  gebunden werden)  $1\text{C}$ , also im Ganzen  $13\text{C}$  erforderlich.

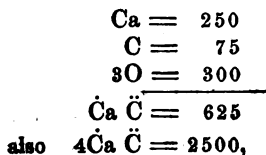
Der Process stellt sich also wie folgend



Das Mischungsgewicht des schwefelsauren Natrons berechnet sich



das Mischungsgewicht der kohlsauren Kalkerde



daher ist  $2662,5 : 2500 = 100 : 93,9$  Pfund kohlsaure Kalkerde.

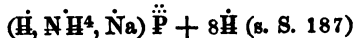
das Mischungsgewicht der Kohle = 75  
also 13 C = 975;

folglich  $2662,5 : 975 = 100 : 36,6$  Pfund Kohle.

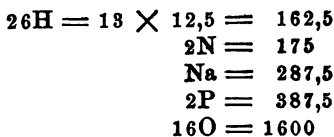
Es würden also 100 Pfund schwefelsaures Natron, 93,9 Pfund kohlsaure Kalkerde und 36,6 Pfund Kohle gebraucht werden. Bei dem fabrikmässig geleiteten Sodaprocessen nimmt man gleiche Mengen von ersten beiden Materialien, und etwa 55% Kohle, des bei letzterer stattfindenden Abbrands wegen (vergl. S. 175).

10. Wieviel neutrales phosphorsaures Natron und Salmiak sind zur Herstellung von 8 Loth phosphorsaurem Natron-Ammoniak erforderlich?

Das phosphorsaure Natron-Ammoniak ist

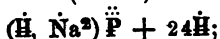


Sein Mischungsgewicht also



phosphorsaures Natron-Ammoniak = 2612,5;

Neutrales phosphorsaures Natron (S. 177) ist



also sein Mischungsgewicht:

$$\begin{array}{r}
 50\text{H} = 25 \times 12,5 = 312,5 \\
 2\text{Na} = 575 \\
 2\text{P} = 387,5 \\
 36\text{O} = 3600 \\
 \hline
 \text{phosphorsaures Natron} = 4875;
 \end{array}$$

Salmiak ist  $\text{N H}^4 \text{Cl}$ , also sein Mischungsgewicht

$$\begin{array}{r}
 2\text{N} = 175 \\
 8\text{H} = 50 \\
 2\text{Cl} = 443,5 \\
 \hline
 \text{Salmiak} = 668,5;
 \end{array}$$

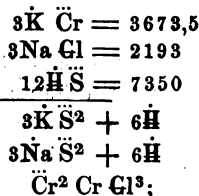
Da das phosphorsaure Natron-Ammoniak nur 1 Mischungsgewicht Natron enthält, das phosphorsaure Natron deren aber zwei, so muss durch das Chlor des Salmiaks eines der beiden Mischungsgewichte Natron in Chlornatrium verwandelt werden. Auf 1 Mischungsgewicht phosphorsaures Natron wird also 1 Mischungsgewicht Salmiak verbraucht und neben dem phosphorsauren Natron-Ammoniak Chlornatrium gebildet.

Demnach  $2612,5 : 4875 = 8 : 14,5$  Loth phosphorsaures Natron  
und  $2612,5 : 668,5 = 8 : 2$  „ Salmiak.

Es werden also zur Erzeugung von 8 Loth phosphorsaurem Natron-Ammoniak 14,5 Loth phosphorsaures Natron und 2 Loth Salmiak gebraucht.

11. In welchem Verhältnisse werden chromsaures Kali, Kochsalz und Schwefelsäurehydrat gebraucht, um chromsaures Chromsuperchlorid darzustellen?

Das chromsaure Chromsuperchlorid ist  $\text{Cr}^2 \text{Cr Cl}^3$  (S. 243); das chromsaure Kali  $\text{K Cr}$ , von letzterem sind also 3 Mischungsgewichte zur Darstellung von 1 Mischungsgewicht des erstern erforderlich. Ebenso werden, da Kochsalz  $\text{Na Cl}$  ist, 3 Mischungsgewichte desselben gebraucht. Giebt man so viel Schwefelsäurehydrat zu, dass zweifach-schwefelsaure Salze entstehen, so gestaltet sich der Process folgendermassen:



Setzt man daher die Menge des Chlornatriums = 1, so braucht man dazu

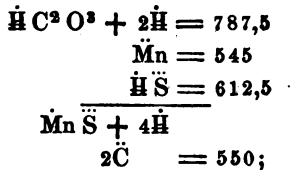
$$\begin{array}{l}
 2193 : 3673,5 = 1 : 1,67 \text{ chromsaures Kali, und} \\
 2193 : 7350 = 1 : 3,35 \text{ Schwefelsäurehydrat,}
 \end{array}$$

oder annäherungsweise 3 Theile Kochsalz, 5 Theile chromsaures Kali und 10 Theile Schwefelsäurehydrat.

12. Wieviel Oxalsäure, Mangansuperoxyd und Schwefelsäurehydrat sind zur Erzeugung von 300 Theilen Kohlensäure erforderlich?

Die Oxalsäure,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^2\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^2 + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$  (S. 426) bedarf eines Mischungsgewichts Sauerstoff, um 2 Mischungsgewichte Kohlensäure zu werden. Mangansuperoxyd,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}$ , giebt beim Zutritt von 1 Mischungsgewicht Schwefelsäurehydrat 1 Mischungsgewicht Sauerstoff ab und wird schwefelsaures Manganoxydul.

Daher ist der Process



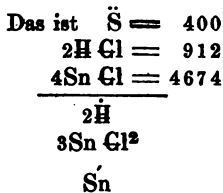
also werden zur Erzeugung von 300 Theilen Kohlensäure gebraucht:

$$\begin{array}{l} 550 : 787,5 = 300 : 429,5 \text{ Theilen Oxalsäure;} \\ 550 : 545 = 300 : 295,4 \text{ „ Mangansuperoxyd;} \\ 550 : 612,5 = 300 : 334 \text{ „ Schwefelsäurehydrat.} \end{array}$$

13. Welche Quantitäten Zinnchlorür und Chlorwasserstoff zersetzen sich mit 100 Theilen schwefliger Säure zu Einfach-Schwefelzinn?

Wenn schweflige Säure,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ , mit Zinnchlorür,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ , und Chlorwasserstoff,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ , zusammenkommt, so entzieht der Wasserstoff des letztern der schwefligen Säure den Sauerstoff, gleichzeitig nimmt ein Theil des Zinnchlorürs einem andern Chlor und es wird Einfach-Schwefelzinn,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$ , und Zinn-superochlorid,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}^2$ , gebildet.

$\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$  giebt also mit  $2\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$  2 Mischungsgewichte  $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , S und 4Cl, und letztere mit  $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$  2 Mischungsgewichte  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}^2$ . Gleichzeitig entzieht ein drittes Mischungsgewicht  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$  einem vierten  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$  2 Mischungsgewichte Chlor und giebt  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}^2$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$ , welches letztere sich mit S zu  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sn}}$  verbindet.

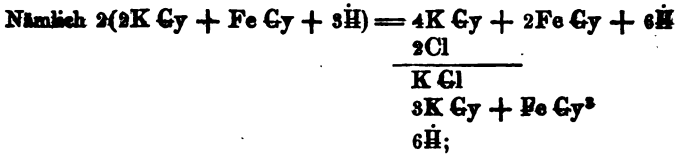


$$\begin{array}{l} \text{also } 400 : 912 = 100 : 288 \text{ Theilen Chlorwasserstoff;} \\ \text{und } 400 : 4674 = 100 : 1168,5 \text{ „ Zinnchlorür.} \end{array}$$

100 Theile schweflige Säure, 288 Theile Chlorwasserstoff und 1168,5 Theile Zinnchlorür geben geradeauf Einfach-Schwefelzinn, Wasser und Zinn-superochlorid.

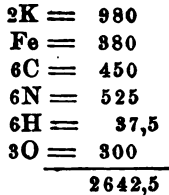
14. Welches ist die grösste Menge Kaliumeisencyanid, welche aus einem Pfunde Kaliumeisencyanür gewonnen werden kann?

Das Kaliumeisencyanür,  $2\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cy}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cy}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ , wird durch Chlor in Kaliumeisencyanid,  $3\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cy}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cy}}^2$  (S. 227) umgewandelt, indem dabei Chlorkalium abgeschieden wird.



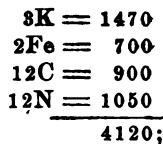
2 Mischungsgewichte Kaliumeisencyantr geben mithin 1 Mischungsgewicht Kaliumeisencyanid.

Das Mischungsgewicht des Kaliumeisencyantrs ist



also 2 Mischungsgewichte = 5285;

Das Mischungsgewicht des Kaliumeisencyanids ist



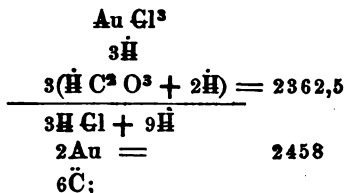
die höchste Ausbente kann demnach nur sein:

$5285 : 4120 = 32 : 24,9$  Loth Kaliumeisencyanid.

15. Wieviel Oxalsäure ist erforderlich, um 60 Gran aufgelöstes Gold zu reducirn?

Das Gold befindet sich in der Auflösung als Goldchlorid,  $\text{Au Cl}^3$ ; erhitzt man die Auflösung mit Oxalsäure, so entsteht durch Wasserzersetzung Chlorwasserstoff, Kohlensäure und das Gold wird gefällt. Um daher 3Cl wegzunehmen, müssen 3H zersetzt werden, wodurch dann wieder 3 Oxalsäure in Kohlensäure verwandelt werden können.

Es ist also



daher werden verbraucht

$2458 : 2362,5 = 60 : 57,7$  Gran Oxalsäure.

16. Wieviel Alkohol entsteht aus einem Pfunde Rohrzucker?

Der Rohrzucker ist  $\text{C}^{12} \text{H}^{20} \text{O}^{10} + H$  (S. 366). Bei der Gährung ändert er sich zuerst durch Wasseraufnahme in Fruchtzucker,  $\text{C}^{12} \text{H}^{24} \text{O}^{12}$ ,

um (S. 369), der sodann in vier Mischungsgewichte Kohlensäure,  $\ddot{C}$ , und zwei Mischungsgewichte Alkohol,  $C^4 H^{12} O^2$ , zerfällt.

$$\begin{array}{r} \text{Also ist } C^{12} H^{20} O^{10} + \ddot{H} = 2137,5 \\ \quad \quad \quad \ddot{H} \\ \hline \quad \quad \quad 2C^4 H^{12} O^2 \quad = 1150 \\ \quad \quad \quad 4\ddot{C} \end{array}$$

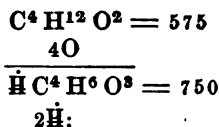
Es giebt daher ein Pfund Zucker

$$2137,5 : 1150 = 32 : 17,2 \text{ Loth Alkohol.}$$

17. Wieviel Essigsäure kann aus einem Pfund Alkohol entstehen?

Durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft wandelt sich unter Umständen der Alkohol,  $C^4 H^{12} O^2$ , in Essigsäurehydrat,  $\ddot{H} C^4 H^6 O^3$ , um (s. S. 429).

Der Process ist also



demnach giebt ein Pfund Alkohol

$$575 : 750 = 32 : 41,7 \text{ Loth Essigsäurehydrat.}$$

18. Wieviel Schiessbaumwolle liefert ein Pfund Baumwolle?

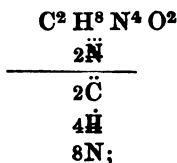
Die Baumwolle, als reine Cellulose betrachtet, ist  $C^{12} H^{20} O^{10}$  (S. 360), also ist ihr Mischungsgewicht = 2025. Durch Aufnahme von  $3\ddot{N}$  und Abgabe von  $3\ddot{H}$  wandelt sie sich in Schiessbaumwolle um, deren Formel  $C^{12} H^{14} N^6 O^{23}$  und Mischungsgewicht = 3362,3 ist. Die Ausbeute an Schiessbaumwolle aus einem Pfund Baumwolle beträgt daher

$$2025 : 3362,3 = 32 : 53,13 \text{ Loth Schiessbaumwolle.}$$

Da dieses Quantum das in der Praxis erlangte nicht erreicht, so ergibt sich daraus, dass entweder der oben angedeutete Process nicht der wirklich verlaufende, oder, was wahrscheinlicher ist, dass die Schiessbaumwolle beim Trocknen noch eine gewisse Wassermenge zurückhält.

19. Wieviel Harnstoff ist nöthig, um die aus einem Loth (240 Gran) Salpetersäurehydrat entwickelte salpetrige Säure zu zerstören?

Der Harnstoff,  $C^2 H^8 N^4 O^2$ , zersetzt sich beim Zusammenkommen mit salpetriger Säure,  $\ddot{N}$ , geradeauf in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, nämlich:





da nun aus einem Mischungsgewicht Salpetersäurehydrat,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ , ein Mischungsgewicht salpetriger Säure entwickelt werden kann, so sind 2 Mischungsgewichte Salpetersäurehydrat erforderlich, um 1 Mischungsgewicht Harnstoff zu zerstören.

$$\begin{aligned} \text{Das Mischungsgewicht des Harnstoffs ist} &= 750 \\ \text{das Mischungsgewicht des Salpetersäurehydrats} &= 787,5 \\ \text{also 2 Mischungsgewichte} &= 1575; \end{aligned}$$

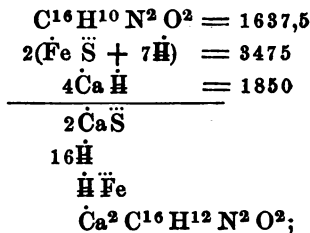
Es ist, daher

$$1575 : 750 = 240 : 114,3 \text{ Gran Harnstoff.}$$

Zur Zersetzung der aus einem Loth Salpetersäurehydrat entwickelten salpetrigen Säure sind mithin 114,3 Gran Harnstoff erforderlich.

20. Wieviel Eisenvitriol und Kalkhydrat sind zur sogenannten Reduction von einem Pfund Indigo erforderlich?

Die sogenannte Reduction des Indigo besteht darin, dass aus dem Indigblau,  $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{N}^2\text{O}^2$ , desselben Indigweiss,  $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^2$ , sich erzeugt, jenem also noch 2H zugeführt werden. Es kann dies durch reducirende Substanzen, wie Eisenoxydul, geschehen, die sich in Gegenwart von Wasser mit dem Sauerstoff desselben verbinden und den Wasserstoff dem Indigblau überlassen, wenn zugleich Alkali oder eine alkalische Erde gegenwärtig ist, die sich mit dem entstehenden Indigweiss vereinigt. Das im Eisenvitriol vorhandene Eisenoxydul braucht  $\frac{1}{2}$  Mischungsgewicht Sauerstoff, um in Eisenoxyd überzugehen; um daher ein Mischungsgewicht Wasser zu zersetzen und zwei Mischungsgewichte Wasserstoff frei zu machen, sind 2 Mischungsgewichte Eisenvitriol erforderlich. Ebenso sind 2 Mischungsgewichte Kalkhydrat zur Zersetzung von 2. Mischungsgewichten Eisenvitriol nothwendig, um damit Gyps und freies Eisenoxydul zu erzeugen. Endlich gebraucht das Indigweiss 2 Mischungsgewichte Kalk, um sich damit zu verbinden. Es stellt sich daher der Process folgendermaassen:



Der Verbrauch an Eisenvitriol und Kalkhydrat auf 1 Pfund Indigo berechnet sich hiernach zu.

$$1637,5 : 3475 = 32 : 67,9 \text{ Loth Eisenvitriol;}$$

$$1637,5 : 1850 = 32 : 36,1 \text{ „ Kalkhydrat,}$$

entsprechend 27,3 Loth gebrannten Kalks.

# Register.

- Abstrich 286.  
Absynthiin 405.  
Abtreiben 285.  
Acetamid 441.  
Acetin 462.  
Acetidin 462.  
Aceton 433.  
Acetonin 476.  
Acetonitril 444.  
Acetonsäure 433.  
Acetyl 431.  
— chlorid 431.  
— oxychlorid 431.  
— oxysulfid 432.  
Aconitin 483.  
Aconitsäure 418.  
Acrol 379.  
Acronsäure 379.  
Adipinsäure 437.  
Aepfelsäure 415.  
Aequator, magnetischer 30.  
Aequivalent 36.  
Aerugo nobilis 275.  
Aesculetin 402.  
Aesculin 402.  
Aethal 379. 460.  
Aether 448.  
— arten, zusammenges. 446.  
Aetherin 449.  
Aetherol 449.  
Aetherschwefelsäure 449.  
Aethionsäure 449.  
Aethyl 454.  
— amin 469.  
— amylanilin 472.  
— amylnharnstoff 492.  
— anilin 472.  
— harnstoff 492.  
— nitranilin 472.  
— phänylharnstoff 492.  
Aethyloxyd 448.  
—, allophansaures 451.  
—, ameisensaures 452.  
—, benzoësaures 452.  
—, bernsteinsaures 452.  
Aethyloxyd, buttersaur. 452.  
—, capronsaures 452.  
—, caprylsaures 452.  
—, carbaminsaures 451.  
—, citronsaures 453.  
—, cyansaures 451.  
—, cyanursaures 451.  
—, essigsäures 452.  
—, kieselsäures 451.  
—, kohlenaures 451.  
—, margarinsaures 452.  
—, önanthsaures 452.  
—, oxalsaures 451.  
—, oxaminsaures 451.  
—, pelargonsaures 452.  
—, phosphorsaures 450.  
—, salpetersaures 450.  
—, salpetrigsaures 450.  
—, spirsaures 452.  
—, sulfocarbonsaures 450.  
—, talgsaures 452.  
—, überchlorsaures 451.  
—, valeriansaures 452.  
—, weinsaures 450.  
—, zimmtsäures 452.  
Aethyloxyd-Aetherol, schwefelsaures 449.  
— phosphorsäure 449.  
— schwefelsäure 449.  
Aethyltoluidin 472.  
Aetzkali 157.  
Aetzlauge 157.  
Aetzstein 158.  
Affinität 32.  
Aggregatsform 3.  
Aggregatzustand 2.  
Ahornzucker 367.  
Alabasterglas 182.  
Alalanin 488.  
Alantstärke 363.  
Alaun 204.  
— erde 205.  
— schiefer 207.  
Albit 207.  
Albumin 345. 346.  
Aldehyd 431.  
— ammoniak 431.  
Alizarin 409.  
Alkalien 155. 156.  
Alkalimetalle 155. 156.  
Alkalimetrie 160.  
Alkalische Erden 155.  
— Erdmetalle 155. 158.  
Alkohol 446.  
Alkoholate 447.  
Allantoin 420.  
Allotropieen 43.  
Alloxan 420.  
Alloxansäure 421.  
Alloxantin 421.  
Allyl 392.  
— oxyd 392.  
Aloin 406.  
Alphorsellsäure 403.  
Alquifoux 267.  
Aluminium 202.  
Amalgam 154. 283.  
Amalgamation 285.  
Amalinsäure 484.  
Amarin 476.  
Ameisensäure 428.  
Amide 75. 439.  
Amidbasen 469.  
Amidsäuren 440.  
Ammelid 147.  
Ammelin 146. 490.  
Ammoniak 75. 184.  
— alau 205.  
— basen 468.  
Ammonium 75.  
— iridiumchlorid 306.  
— oxyd, chromsaures 245.  
—, Zf. chromsaures 245.  
—, kohlenaures 185.  
—, anderth. kohlenaures 185.  
—, molybdänsaures 319.  
—, phosphorsaures 187.  
—, salpetersaures 186.  
—, salpetrigsaures 186.  
—, schwefelsaures 186.

- Ammoniumoxyd, wolfrs. 316.  
 — basen 476.  
 — Bittererde, arseniks. 330.  
 — —, phosphorsaure 201.  
 — Eisenoxyd, schwefels. 223.  
 Amygdalin 400.  
 — säure 400.  
 Amyl 459.  
 — alkohol 457.  
 Amylamin 470.  
 Amylanilin 472.  
 Amylen 385.  
 Amylharnstoff 492.  
 — oxyd 458.  
 —, ameisensaures 458.  
 —, essigsäures 458.  
 —, oxalsaures 458.  
 —, salpetersaures 458.  
 —, salpetrigsäures 458.  
 —, schwefelsaures 458.  
 —, valerians. 458.  
 Amylum 362.  
 Amylwasserstoff 459.  
 Analyse, qualitative 1.  
 —, quantitative 1.  
 Anatas 311.  
 Anchusin 409.  
 Angelikasäure 438.  
 Anile 471.  
 Anilide 470.  
 Anilidsäuren 470.  
 Anilin 470.  
 Anime 395.  
 Anion 25.  
 Anisige Säure 424.  
 Anisoin 391.  
 Anissäure 424.  
 Anisstearopten 391.  
 Anisyl 424.  
 Anode 25.  
 Anthiarin 405.  
 Anthranilsäure 412.  
 Antichlor 174.  
 Antimon 322.  
 — fablerz 292.  
 Antimonige Säure 323.  
 Antimonium crudum 325.  
 Antimonnickel 253.  
 — säure 323.  
 — sulfid 326.  
 — superchlorid 324.  
 — superchlorür 324.  
 — wasserstoff 326.  
 Antiweinsäure 416.  
 Apfelsäure 415.  
 Apfelsinenöl 383.  
 Apin 406.  
 Arabin 364.  
 Arachinsäure 436.  
 Argentan 278.  
 Arquerit 293.  
 Arrowroot 362.  
 Arsenäthylum 465.  
 — — oxyd 465.  
 Arsenbiäthyl 465.  
 — triäthyl 465.  
 — — oxyd 465.  
 Arsenige Säure 327.  
 Arsenik 327.  
 — eisen 332.  
 — kies 332.  
 — kupfer 332.  
 — nickel 252.  
 — säure 329.  
 — suboxyd 327.  
 — sulfid 331.  
 — superchlorür 331.  
 — wasserstoff 332.  
 Asbest 201.  
 Asparagin 442.  
 — säure 443.  
 Asphalt 396.  
 Asphalten 394.  
 Assamar 405.  
 Athamantin 405.  
 Athermane Körper 10.  
 Atmosphär. Elektrizität 16.  
 — Luft 47.  
 Atomgewicht 35.  
 — volum 41.  
 Atropin 482.  
 Auflösung 56.  
 Aufgaben, chemische 495.  
 Augit 202.  
 Auringpigment 331.  
 Ausdehnungscoefficient 9.  
 — quotient 40.  
 Avanturinglas 272.  
 Badeschwamm 351.  
 Balsame 393.  
 Barille 175.  
 Baryterde 189.  
 —, chlorsaure 190.  
 —, kohlsaure 189.  
 —, salpetersaure 190.  
 —, schwefelsaure 189.  
 — -hydrat 189.  
 Baryum 188.  
 — superoxyd 189.  
 Basen 60.  
 —, organische 463.  
 Bast 350.  
 Batterie, elektrische 16.  
 —, galvanische 18.  
 Bauchspeichelstoff 349.  
 Baumwolle 361.  
 Behenöl 376.  
 — säure 436.  
 Beinglas 195.  
 Benzamid 441.  
 Benzaminsäure 422.  
 Benzil 388.  
 — säure 388.  
 Benzimid 445.  
 Benzoö 395.  
 — äther, benzoösaure 461.  
 — alkohol 461.  
 — säure 422.  
 — schwefelsäure 422.  
 Benzohelicin 401.  
 Benzoin 388.  
 Benzoicin 463.  
 Benzol 383.  
 Benzonitril 445.  
 Benzoyl 422.  
 — superchlorid 422.  
 Berberin 483.  
 Berbin 483.  
 Bergtheer 394.  
 Berlinerblau 225.  
 Bernstein 396.  
 — säure 437.  
 Beryll 211.  
 — erde 211.  
 Beryllium 211.  
 Betorcin 404.  
 Betorsellsäure 403.  
 Betulin 395.  
 Bichlorisatin 412.  
 — säure 412.  
 Bienenwachs 377.  
 Bier 371.  
 Bisilicate 117.  
 Bistriäthyl 467.  
 Bittererde 199.  
 —, kieselsäure 201.  
 —, kohlsaure 201.  
 —, phosphorsaure 201.  
 —, schwefelsäure 200.  
 Bitterkalk 200.  
 Bittermandelöl 387.  
 Bittersalz 200.  
 Bitterspath 201.  
 Bitterwasser 51.  
 Biuret 490.  
 Blättererz 335.  
 Blattgelb 407.  
 — gold, unächtes 477.  
 — grün 407.  
 — roth 407.  
 Blausenerde 224.  
 Blausäure 143.  
 Blei 262.  
 Bleiche 361.  
 Bleichkalk 196.  
 Bleichlorür 265.  
 — essig 430.  
 — glanz 267.  
 — hornorz 266.  
 — jodür 266.  
 — oxyd 264.  
 — oxydul 263.

- Bleioxydul, antimons. 324.  
 —, arseniksaures 330.  
 —, borsaures 266.  
 —, chromsaures 245.  
 —, halbchromsaures 245.  
 —, kieselsaures 266.  
 —, kohlenaures 266.  
 —, molybdänsaures 319.  
 —, phosphorsaures 265.  
 —, salpetersaures 265.  
 —, schwefelsaures 265.  
 Bleischrot 267.  
 — suboxyd 263.  
 — superoxyd 264.  
 — vitriol 265.  
 — weiss 266.  
 — zucker 430.  
 Blende 256.  
 Blicken 284.  
 Blut 351.  
 — albumin 347.  
 — fibrin 348.  
 — laugensalz 226.  
 — stein 220.  
 Bor 114.  
 Borax 178.  
 Borfluorwasserstoffsäure 140.  
 Bormetalle 153.  
 Borneocampher 390.  
 Borsäure 114.  
 Borsuperchlorid 129.  
 — fluorid 139.  
 Brauntwein 371.  
 Brasilin 408.  
 Braunit 215.  
 Braunkohlen 368.  
 Brechungsvermögen 7.  
 Brechung, einfache 7.  
 —, doppelte 7.  
 Brennstahl 276.  
 Britanniametall 326.  
 Brod 373.  
 Brom 129.  
 — äthyl 453.  
 — amyl 458.  
 — anilin 471.  
 — cyan 145.  
 — hydrargyräthyl 468.  
 — kalium 168.  
 — metalle 153.  
 — methyl 456.  
 — natrium 173.  
 — säure 130.  
 — schwefel 131.  
 — silber 291.  
 — stibäthyl 466.  
 — stibmethylum 466.  
 — stickstoff 131.  
 — wasserstoff 130.  
 Bronze 277.  
 — staub 277.  
 Bronzierung, englische 273.  
 Brookit 311.  
 Brucin 482.  
 Brünirung 225.  
 Brunnenwasser 51.  
 Bucheckernöl 376.  
 Buntkupfererz 276.  
 Butter 377.  
 — milch 353.  
 — säure 433.  
 Butyl 457.  
 — alkohol 457.  
 Butylamin 470.  
 Butyral 434.  
 Butyramid 441.  
 Butyren 385.  
 Butyridin 462.  
 Butyrol 462.  
 Butyron 433.  
 Butyronitril 444.  
 Butyryl 434.  
 Cacaobutter 377.  
 Cadmium 256.  
 — oxyd 256.  
 —, salpetersaures 257.  
 —, schwefelsaures 257.  
 Cäment 192.  
 — stahl 236.  
 Caffeïn 484.  
 Caïncin 402.  
 Calcium 192.  
 — superoxyd 193.  
 Calomel 281.  
 Camphaminsäure 443.  
 Campher 390.  
 — öl 383.  
 — säure 438.  
 Camphilen 382.  
 Camphimid 446.  
 Campholsäure 438.  
 Caprinaldehyd 435.  
 — säure 435.  
 Capronalkohol 459.  
 Capronitril 445.  
 Capronsäure 434.  
 Capryläther, essigsaurer 460.  
 —, schwefelsaurer 459.  
 Caprylalkohol 459.  
 — säure 435.  
 Caragheen 364.  
 Caramel 361.  
 Carbamid 441.  
 Carmin 408.  
 — säure 408.  
 Carthamin 409.  
 Cassave 362.  
 Casslergelb 266.  
 Catechu 399.  
 — gerbsäure 399.  
 — säure 399.  
 Cellulose 360.  
 Cer 214.  
 Ceroleïn 378.  
 Ceroten 385.  
 Cerotin 379. 460.  
 — säure 378. 436.  
 Cerotylalkohol 460.  
 — oxyd 375.  
 —, cerotinsaures 460.  
 Ceroxyd 215.  
 — oxydul 214.  
 Ceten 385.  
 Cetrarsäure 404.  
 Cetylalkohol 460.  
 — oxyd 375. 460.  
 — Natron 460.  
 Chamäleon minerale 217.  
 Chelerythrin 482.  
 Chelidonin 483.  
 Chilisalpeter 177.  
 Chinabasen 478.  
 — säure 418.  
 Chinicin 479.  
 Chinidin 479.  
 Chinin 479.  
 —, schwefelsaures 479.  
 Chinolin 475.  
 Chinoïdin 480.  
 Chiron 418.  
 Chinovasäure 401.  
 Chlor 119.  
 — acetylsäure 432.  
 — äthyl 453.  
 Chloral 432.  
 Chlorammonium 187.  
 — amyl 458.  
 — anil 419.  
 — anilin 471.  
 — arsenäthylum 466.  
 — baryum 190.  
 — benzoyl 387.  
 — brom 132.  
 — caffeïn 484.  
 — calcium 197.  
 — cetyl 460.  
 — cyan 144.  
 — dipalladammon 304.  
 — diplatossammon 301.  
 — elayl 384.  
 — essigsäure 432.  
 — hydrargyräthyl 467.  
 — hydrin 462.  
 Chlorige Säure 123.  
 Chlorisatin 412.  
 — säure 412.  
 — kalium 168.  
 — kalk 196.  
 — kohlenaure 128.  
 — lithium 183.  
 — magnesium 202.  
 — metalle 153.

- Chloromethyl 456.  
 — naphthalin 386.  
 — — säure 386.  
 — natrium 172.  
 Chlorochlorsäure 124.  
 Chloroform 429.  
 Chlorophyll 407.  
 Chlorosmium 310.  
 — oxyd 123.  
 — palladammon 304.  
 — phosphorsäure 129.  
 — platosammon 301.  
 — säure 122.  
 Chlors. chlorige Säure 123.  
 Chlorschwefel 128.  
 — schwefelsäure 128.  
 — silber 290.  
 — spirige Säure 423.  
 — stannäthyl 467.  
 — stibäthyl 466.  
 — stibmethylum 466.  
 — stickstoff 127.  
 — strontium 191.  
 — unterschwefelsäure 128.  
 — wasserstoff 124.  
 Cholalsäure 487.  
 Cholesterin 378.  
 — säure 378.  
 Cholestrophan 484.  
 Choloïdinsäure 487.  
 Chondrin 356.  
 Chondrogen 356.  
 Chrom 240.  
 — alau 244.  
 — chlorid 243.  
 — chlorür 243.  
 — eisenstein 242.  
 — oxyd 241.  
 — —, borsaures 244.  
 — —, chromsures 242.  
 — —, Eisenoxydul 242.  
 — —, salpetersaures 244.  
 — —, schwefelsaures 243.  
 — oxydul 241.  
 — säure 242.  
 — saures Chromsuperchlorid 243.  
 — superfluorid 243.  
 Chrysammisäure 406.  
 Chrysen 387.  
 Chrysolith 201.  
 Chrysophansäure 404.  
 Chrysorhammin 407.  
 Chylus 351.  
 Cinchonin 480.  
 Cinchonidin 480.  
 Cinchonin 480.  
 Cinnamyl 424.  
 — oxydhydrat 388.  
 Circularpolarisation 8.  
 Citrakonsäure 418.  
 Citronenöl 383.  
 Citronsäure 417.  
 Cobaltum 327.  
 Cocinsäure 436.  
 Cocosnussöl 377.  
 Codein 481.  
 Cölestia 191.  
 Coërcitivkraft 31.  
 Cohäsionsverhältnisse 4.  
 Colchicin 483.  
 Collagen 356.  
 Collodium 360.  
 Colophol 383.  
 Colophon 393.  
 Columbin 406.  
 Condensator 15.  
 Coniin 475.  
 Copaivabalsam 394.  
 — säure 394.  
 Copal 396.  
 Cotarnin 481.  
 Cotunnit 265.  
 Cumarin 391.  
 Cumarsäure 424.  
 Cumaryl 424.  
 Cumidin 471.  
 Cuminol 388.  
 Cuminsäure 425.  
 Cumol 383.  
 Cumylsäure 425.  
 Curcumin 408.  
 Cyan 88. 140.  
 — äthyl 453.  
 — amyl 459.  
 — kalium 169.  
 — metalle 154.  
 — methyl 456.  
 — säure 142.  
 — silber 291.  
 Cyanursäure 143.  
 Cyanwasserstoff 143.  
 Cymen 383.  
 Dämpfe 3.  
 Daguerreotypie 288.  
 Damascirung 235.  
 Dammar 396.  
 Dampfdichte 343.  
 D'Arcets Metall 270.  
 Daturin 482.  
 Declination, magnetische 30.  
 Decrepitiren 56.  
 Destillation, trocken 358. 373.  
 Dextrin 363.  
 Diäthylamin 472.  
 — anilin 472.  
 — harnstoff 492.  
 — phosphorsäure 450.  
 — toluidin 472.  
 Diamant 75.  
 — spath 203.  
 Diamylamin 472.  
 Diastas 346.  
 Diathermane Körper 10.  
 Dichtigkeit, elektrische 13.  
 Didym 214.  
 — oxyd 214.  
 Dimethylharnstoff 492.  
 Dimorphismus 42.  
 Dipalladammin 304.  
 Diplatosammin 301.  
 Disacryl 379.  
 Döglingsäure 439.  
 Dolomit 201.  
 Doppeloxyde 62.  
 — säuren 62.  
 — salze 62.  
 Drachenblut 395.  
 Durchsichtigkeit 7.  
 Dursylsin 487.  
 Eau de Javelle 165.  
 Educt 43.  
 Eichengerbsäure 399.  
 Eieralbumin 346.  
 — öl 376.  
 Einsatz härten 237.  
 Eis 52.  
 Eisen 218.  
 — alau 223.  
 — chlorid 225.  
 — chlorür 224.  
 — cyanid 225.  
 — cyanür 225.  
 — —, saures 225.  
 — — cyanid 225.  
 — frischprocess 233.  
 — giesserei 231.  
 — glanz 220.  
 — jodür 225.  
 — kitt 235.  
 — oxyd 220.  
 — —, arseniksaures 330.  
 — — hydrat 220.  
 — —, kieselsaures 224.  
 — —, phosphors. 224.  
 — —, salpetersaures 223.  
 — —, schwefelsaures 223.  
 — oxydul 219.  
 — —, arseniksaures 330.  
 — —, kieselsaures 224.  
 — —, kohlenaures 224.  
 — —, phosphorsaures 223.  
 — —, schwefelsaures 222.  
 — — Manganoxydul, wasserframsaures 316.  
 — — oxyd 220.  
 — säure 221.  
 — schlacke 224.  
 — vitriol 222.  
 Eisessig 429.  
 Eiweiss 346.

- Eläopten 381.  
 Elaën 385.  
 Elaïn 376. 463.  
 Elasticitätsgrenze 5.  
 Elayl 384.  
 — schwefelsäure 384. 449.  
 Electricität 12.  
 —, positive 13.  
 —, negative 13.  
 —, thierische 26.  
 Elektrisirmaschine 14.  
 Elektrochemismus 45.  
 — lyse 24.  
 — lyt 24.  
 — magnet 23. 24.  
 — meter 15.  
 — phor 15.  
 — skop 15.  
 Elementaranalyse 340.  
 Elemente 1.  
 Elemi 395.  
 Ellagsäure 399.  
 Emetin 483.  
 Emulsin 346.  
 Epidermis 350.  
 Erbinerde 212.  
 Erbium 212.  
 Erden 155. 202.  
 Erdmetalle 155. 202.  
 Erdnussöl 376.  
 Erucasäure 439.  
 Erythrinsäure 404.  
 Erythroglucin 404.  
 Erythrophyll 407.  
 Essig 429.  
 — säure 429.  
 Euchlorine 124.  
 Eudiometrie 67.  
 Euxanthin 408.  
 Euxanthon 408.  
 Everninsäure 404.  
 Eversäure 403.  
 Excremente 488.  
 Extractivstoffe 398.  
 Färberei 413.  
 Farbe 7.  
 Farbenzerstreuung 7.  
 Farbstoffe 407.  
 Faserstoff 348.  
 Fayence 208.  
 Federn 350.  
 Feineisen 233.  
 Feldspath 206.  
 Ferrocyanwasserstoff 225.  
 Festigkeit 5.  
 Fette 374.  
 Fettsäuren 428.  
 Firniss 376.  
 Fischbein 350.  
 Flachs 361.  
 Flasche, kleistsche 16.  
 Flechtenstärke 363.  
 — stoffe 403.  
 Fleisch 354.  
 — fibrin 348.  
 Flintglas 180.  
 Flohsamen 364.  
 Flüssigkeitsgrad 4.  
 Fluor 138.  
 — borsäure 140.  
 — calcium 198.  
 — kalium 169.  
 — kieselkalium 169.  
 — metalle 154.  
 — methyl 456.  
 — natrium 173.  
 — silber 291.  
 — wasserstoff 139.  
 Fluss, schwarzer 165.  
 — spath 198.  
 — wasser 51.  
 —, weisser 165.  
 Formonitrit 444.  
 Formyl 429.  
 — chlorid 429.  
 — jodid 429.  
 — sulfid 429.  
 Froschstrom 26.  
 Fruchtzucker 365.  
 Fumaramid 441.  
 — säure 415.  
 Furfurin 484.  
 Furfurol 389.  
 Fuselöl 389.  
 Gaarkupfer 271.  
 — schlacke 234.  
 Gadolinit 212.  
 Gährung 369.  
 Gänseschmalz 377.  
 Gärbstahl 236.  
 Galipot 393.  
 Galle 486.  
 Gallussäure 399.  
 Galmei 255.  
 Galvanismus 17.  
 Galvanokaustik 272.  
 — meter 18.  
 — plastik 272.  
 Gase, coërcibele 3.  
 —, permanente 3.  
 —, unbeständige 3.  
 Gattirung 229.  
 Gentianin 408.  
 Gepaarte Verbindungen 340.  
 Gerbsäuren 398.  
 Geschmeidigkeit 5.  
 Gewicht, specifisches 5.  
 Giftmehl 328.  
 Glätte 286.  
 Glanz 7.  
 Glanzkobalt 249.  
 — vergoldung 296.  
 Glas 179.  
 — electricität 13.  
 Glasurerz 267.  
 Glauberit 173.  
 Glaubersalz 173.  
 Gliadin 345.  
 Globulin 347.  
 Glockenspeise 277.  
 Glucinsäure 365.  
 Glucoside 400.  
 Glühspan 220.  
 Glutin 345. 356.  
 Glycerin 379. 461.  
 — phosphorsäure 379. 461.  
 — schwefelsäure 379. 461.  
 Glyceryloxyd 462.  
 Glycin 486.  
 Glycocholsäure 487.  
 Glycyrrhizin 407.  
 Göthit 220.  
 Gold 293.  
 — chlorid 296.  
 — chlorür 296.  
 — cyanid 296.  
 — cyanür 296.  
 — lüster 297.  
 — oxyd 295.  
 — oxydul 295.  
 — —, kieselsaures 297.  
 — probe 298.  
 — purpur 297.  
 — schwefel 326.  
 Graphit 75.  
 Grauspiessglanzerz 325.  
 Greenockit 257.  
 Grünbleierz 265.  
 — span 430.  
 Grubengas 83.  
 Grundstoffe 1.  
 Guajak 397.  
 Guanin 490.  
 Guarana 484.  
 Gummi 364.  
 — elasticum 397.  
 — gutt 397.  
 — harze 397.  
 — lack 395.  
 Gussstahl 235.  
 Gutta Percha 398.  
 Gyps 194.  
 Haar 350.  
 Hämatein 408.  
 Hämatin 347.  
 Hämatoxylin 408.  
 Härte 5.  
 Haloidsalze 118.  
 Hammeltalg 377.  
 Hammerschlag 220.

- Hanf 361.  
 — öl 376.  
 Harn 491.  
 — ruhrzucker 365.  
 — säure 420.  
 — stoff 490.  
 — stoffe, zusammenges. 491.  
 Harze 392.  
 Harzelektricität 13.  
 Haselnussöl 376.  
 Hatchetin 385.  
 Hauerit 218.  
 Hausmannit 215.  
 Haut 354.  
 Hefe 346.  
 Helicin 401.  
 Hippursäure 443.  
 Hirschhornsalz 186.  
 Hohofen 230.  
 — process 228.  
 Holz 361.  
 — äther 455.  
 — alkohol 454.  
 — conservirung 361.  
 — essig 430.  
 — geist 454.  
 — säure 430.  
 Homologe 340.  
 Horn 350.  
 — blende 202.  
 — substanz 350.  
 Humin 368.  
 — körper 368.  
 — säure 368.  
 Hydrargyräthyl 467.  
 — oxyd 467.  
 Hydrargyromethyl 468.  
 Hydrate 65.  
 Hydrobenzamid 442.  
 Hydrochinon, farbloses 418.  
 —, grünes 418.  
 Hydroelektr. Maschine 14.  
 Hydrofurfuramid 443.  
 Hydrothiongas 103.  
 Hygrometer 55.  
 Hyocholsäure 488.  
 Hyocholeinsäure 488.  
 Hyocholsäure 488.  
 Hyoscyamin 483.  
 Iapancampher 390.  
 Iamid 75. 440.  
 — basen 472.  
 Indifferenzpunkt 30.  
 Indigblau 410.  
 Indigo 410.  
 Indigschwefelsäure 410.  
 — unterschwefelsäure 410.  
 — weiss 410.  
 Indin 411.  
 Induction, elektrische 15.  
 Induction, galvanische 27.  
 —, magnetische 31.  
 Indyd 411.  
 Inklination 30.  
 Inosinsäure 420.  
 Inosit 367.  
 Intensität, magnetische 30.  
 Inulin 363.  
 Jod 132.  
 — äthyl 453. 466.  
 — amyli 459.  
 — anilin 471.  
 — arsenäthylum 465.  
 — bromür 138.  
 — cetyl 460.  
 — chlorür 137.  
 — cyan 145.  
 — hydrargyräthyl 468.  
 — hydrargyromethyl 468.  
 — kalium 168.  
 — metalle 153.  
 — methyl 456. 467.  
 — methylum 466.  
 — natrium 173.  
 — säure 136.  
 — schwefel 137.  
 — silber 291.  
 — stannäthyl 467.  
 — stickstoff-Ammoniak 137.  
 — superbromid 138.  
 — — chlorür 138.  
 — wasserstoff 136.  
 Iridium 304.  
 — oxyde 305. 306.  
 Isäthionsäure 449.  
 Isamid 412.  
 Isatin 411.  
 Isatin 411.  
 — aminsäure 412.  
 — säure 411.  
 Isatyd 411.  
 Isländisches Moos 364.  
 Isodynamen 31.  
 — gonen 30.  
 — klinen 30.  
 — merie 42.  
 — morphismus 41.  
 Itakonsäure 418.  
 Käse 353.  
 — stoff 348.  
 Kakodyl 464.  
 — chlorid 465.  
 — oxyd 464.  
 — sulfid 465.  
 — sulfuret 465.  
 — superchlorid 465.  
 Kali 157.  
 — alau 204.  
 —, antimonisches 323.  
 —, arsenikisches 329.  
 Kali, Chlorsäures 166.  
 — Chromoxyd, schwefelsäures 244.  
 —, chromsäures 244.  
 —, 2f. chromsäures 244.  
 —, 3f. chromsäures 245.  
 —, cyansäures 167.  
 — Eisenoxyd, schwefelsäures 223.  
 — hydrat 157.  
 —, kanstisches 157.  
 —, kieselsäures 167.  
 — Kobaltoxydul, kieselsäures 248.  
 —, kohlenäures 158.  
 —, 1 $\frac{1}{2}$ , kohlenäures 162.  
 —, 2f. kohlenäures 162.  
 —, molybdänsäures 319.  
 — Rhodiumoxyd, schwefelsäures 308.  
 —, salpetersäures 162.  
 —, schwefelsäures 162.  
 —, 2f. schwefelsäures 162.  
 — Thonerde, schwefelsäure 204.  
 —, überchlorsäures 167.  
 —, unterchlorigsäures 165.  
 —, wolframsäures 316.  
 Kalium 156.  
 — eisencyanid 227.  
 — eisencyanür 228.  
 — iridiumchlorid 306.  
 — sesquichlorür 306.  
 — kobaltcyanid 248.  
 — nickelcyanür 251.  
 — platinecyanid 301.  
 — — cyanür 301.  
 — rhodiumchlorid 309.  
 — rutheniumchlorid 308.  
 — superoxyd 158.  
 — titansuperfluorid 313.  
 — uranchlorid 240.  
 Kalk - Bittererde, kieselsäure 202.  
 —, kohlenäure 201.  
 Kalkerde 192.  
 —, arsenikische 329.  
 —, chromsäure 245.  
 —, 2f. chromsäure 245.  
 —, kieselsäure 197.  
 —, kohlenäure 194.  
 —, phosphorsäure 195.  
 —, schwefelsäure 194.  
 —, unterchlorigsäure 196.  
 —, wolframsäure 316.  
 Kalkhydrat 192.  
 Kalk, hydraulischer 192.  
 — stein 194.  
 — wasser 192.  
 Kanonengut 277.  
 Kaolin 207.

- Kapelle 293.  
 Kapellenprobe 293.  
 Kapnomor 390.  
 Karatirung 297.  
 Kartoffelbranntwein 371.  
 Katalyse 33.  
 Kathode 25.  
 Kation 25.  
 Kautschin 383.  
 Kautschuk 397.  
 Kelp 175.  
 Kette, bunsensche 21.  
 —, daniellsche 21.  
 —, galvanische 17.  
 —, grove'sche 21.  
 Kienöl 395.  
 Kiesel 116.  
 — galmei 255.  
 — metalle 153.  
 — säure 116.  
 — superbromid 131.  
 — — chlorid 129.  
 — — fluorid 140.  
 — zinkerz 255.  
 Kirschgummi 364.  
 Klauenöl 376.  
 Kleber 345.  
 Kleister 362.  
 Knallgas 63.  
 — gold 296.  
 — pulver 165.  
 — säure 142.  
 Knoblauchöl 392.  
 Knochen 355.  
 — erde 195.  
 Kobalt 246.  
 — arsenikkies 249.  
 — blüthe 330.  
 — chlorür 248.  
 — cyanür 248.  
 — oxyd 247.  
 — oxydul 246.  
 — —, arseniksaures 330.  
 — — hydrat 246.  
 — —, phosphorsaures 248.  
 — —, salpetersaures 247.  
 — —, schwefelsaures 247.  
 — speise 252.  
 Kochsalz 192.  
 Königswasser 127.  
 Kohle 76.  
 —, Holz- 76.  
 —, Horn- 76.  
 —, Knochen- 76.  
 —, Zucker- 76.  
 Kohlenchlorid 128.  
 — hydrate 358.  
 — oxyd 82.  
 — säure 79.  
 — stoff 75.  
 — — metalle 151.  
 Kohlenstoffsulfid 105.  
 — superchlorid 127.  
 — superchlorür 128.  
 — wasserstoff, leichter 83.  
 — —, schwerer 85.  
 Komensäure 419.  
 Korksäure 437.  
 — stoff 360.  
 Korn 292.  
 — brantwein 372.  
 Korund 203.  
 Kraft, elektromotorische 19.  
 Kreatin 489.  
 Kreatinin 490.  
 Kremserweiss 266.  
 Kreosot 389.  
 Kronglas 179.  
 Krümelzucker 365.  
 Krystallform 3.  
 Krystallisation 56.  
 Krystallwasser 65.  
 Kuhbutter 377.  
 Kumyss 371.  
 Kupfer 270.  
 — ammoniak 274.  
 — asche 273.  
 — chlorid 275.  
 — chlorür 275.  
 — glaserz 276.  
 — indig 276.  
 — jodür 275.  
 — kies 276.  
 — lasur 275.  
 — nickel 252.  
 — oxyd 273.  
 — —, arseniksaures 330.  
 — —, arseniksaures 330.  
 — —, kohlensaures 275.  
 — —, salpetersaures 274.  
 — —, schwefelsaures 274.  
 — oxydul 272.  
 — säure 273.  
 — schlacke 224.  
 — stein 271.  
 — vitriol 274.  
 Lab 352.  
 Lactamid 442.  
 Lactid 419.  
 Lanthan 214.  
 — oxyd 214.  
 Lasurstein 210.  
 Lauge 158.  
 Laurostearinsäure 436.  
 Lebenskraft 34.  
 — wärme 352.  
 Lecanorsäure 403.  
 Leder 355.  
 Legirungen 154.  
 Legumin 345.  
 Lehm 207.  
 Leichtmetalle 155.  
 Leim 356.  
 — substanzen 354.  
 — süss 486.  
 Leindotteröl 376.  
 — öl 376.  
 — — firniss 376.  
 — samen 364.  
 Leicome 364.  
 Leiter der Elektrizität 12.  
 Lepidokrokit 220.  
 Leitemetall 326.  
 Leuchtgas 86.  
 Leucin 489.  
 — säure 489.  
 Leucolin 475.  
 Lichesterinsäure 405.  
 Lichtbilder 288.  
 — eigenschaften 7.  
 Limonin 406.  
 Linksdrehende Körper 8.  
 Lipinsäure 437.  
 Lipyloxyd 376.  
 Lithion 182.  
 —, kohlensaures 183.  
 —, phosphorsaures 183.  
 —, schwefelsaures 183.  
 Lithium 182.  
 Lithofellinsäure 439.  
 Lophin 476.  
 Lorbeeröl 377.  
 Luftthermometer 9.  
 Luteolin 407.  
 Lutidin 474.  
 Madiöl 376.  
 Magazine, magnetische 29.  
 Magnesia 199.  
 — alba 201.  
 Magnesit 200.  
 Magnesium 199.  
 Magnete, natürliche 29.  
 —, künstliche 29.  
 Magnet Eisenstein 220.  
 Magnetismus 28.  
 Magnetkies 238.  
 Magnetoelektricität 27.  
 Magnus'sches Salz 301.  
 Malachit 275.  
 Maleinsäure 416.  
 Mandelöl 376.  
 — säure 387.  
 Mangan 215.  
 — chlorür 218.  
 — glanz 218.  
 — oxyd 215.  
 — — hydrat 216.  
 — oxydul 215.  
 — —, kohlensaures 218.  
 — —, schwefelsaures 218.  
 — — oxyd 215.



- Mangansäure 217.  
 — superoxyd 216.  
 — — hydrat 216.  
 Mannit 406.  
 Margaramid 442.  
 Margarin 376. 462.  
 — säure 436.  
 Mariotte's Gesetz 48.  
 Mark, rauhe 293.  
 Mastix 394.  
 Maté 484.  
 Meerscham 202.  
 — wasser 50.  
 Mekonsäure 419.  
 Melam 146.  
 Melamin 146. 475.  
 Melanilin 476.  
 Melen 385.  
 Melissin 379. 461.  
 — säure 437.  
 Melissylalkohol 461.  
 — oxyd 375.  
 — —, palmitinsaures 461.  
 Mellan 146.  
 — kalium 170.  
 Mendipit 266.  
 Menschenharn 491.  
 Menthol 383.  
 Mercaptan 454.  
 Meridian, magnetischer 29.  
 Mesaconsäure 418.  
 Mesoxalsäure 421.  
 Messing 277.  
 Metalle 148.  
 Metalloxyde 148.  
 Metamerie 42.  
 Metamylen 385.  
 Metaphosphorsäure 110.  
 Metastyrol 385.  
 Meteorisen 219.  
 Meth 370.  
 Methyl 456.  
 — äthylamylamin 472.  
 — äthylamylphänylammoniumoxydhydrat 478.  
 — äthylanilin 472.  
 — äthylharnstoff 492.  
 — amylianilin 472.  
 — amin 469.  
 — anilin 472.  
 — harnstoff 492.  
 — odiäthylamylammoniumoxydhydrat 477.  
 — otriäthylammoniumoxydhydrat 477.  
 — oxyd 450.  
 — —, cyansaures 455.  
 — —, cyanursaures 455.  
 — —, essigsäures 456.  
 — —, oxalsaures 455.  
 — —, salpetersaures 455.  
 Methyloxyd, schwefels 455.  
 — — schwefelsäure 455.  
 — —, spirsäures 456.  
 — uramin 475.  
 — wasserstoff 456.  
 Milch 352.  
 — säure 419.  
 — zucker 367.  
 Mimetesit 330.  
 Mineralblau 275.  
 — kermes 325.  
 — wasser 50.  
 Mischungsgewicht 35.  
 Mohnöl 376.  
 Molybdän 317.  
 — chlorid 319.  
 — chlorür 319.  
 — glanz 320.  
 — oxyd 318.  
 — —, molybdänsaures 319.  
 — oxydul 317.  
 — säure 318.  
 — superchlorid, molybdänsaures 319.  
 Monopalmitin 462.  
 — stearin 463.  
 Moosstärke 363.  
 Moringersäure 400.  
 — säure 400.  
 Morphin 480.  
 Multiplikator 23.  
 Murexan 421.  
 Murexid 421.  
 Musivgold 261.  
 Muskatbutter 377.  
 Mutterlauge 56.  
 Mykomelinsäure 421.  
 Myricin 378.  
 Myristinsäure 436.  
 Myronsäure 391.  
 Myrosin 346.  
 Nadel, astatische 30.  
 — eisenstein 220.  
 Naphtha 385.  
 — lidin 474.  
 — lin 386.  
 — — chlorid 386.  
 — — chlorür 386.  
 — —, unterschweifelsäure 386.  
 Naphthidin 474.  
 Naphthinunterschweifelsäure 386.  
 Narcein 481.  
 Narcotin 481.  
 Natrium 171.  
 — superoxyd 172.  
 Natron 171.  
 — — Ammoniak, phosphorsaures 187.  
 —, antimonsaures, 324.  
 Natron, arseniksaures 329.  
 —, 2f. borsaures 178.  
 — Goldoxydul, unterschweifelsaures 296.  
 — hydrat 171.  
 —, kieselsaures 179.  
 —, kohlsaures 174.  
 —, 1/2 kohlsaures 176.  
 —, 2f. kohlsaures 176.  
 —, molybdänsaures 319.  
 —, phosphorsaures 177.  
 —, salpetersaures 177.  
 —, schwefelsaures 173.  
 —, 2f. schwefelsaures 173.  
 —, schweflignsaures 174.  
 —, unterschweifligns. 174.  
 —, wolframsaures 316.  
 Nelkenöl 389.  
 — säure 389.  
 Neusilber 278.  
 Newtons Metall 269.  
 Nichtleiter der Elektrizität 12.  
 Nichtmetalle 58.  
 Nickel 249.  
 — chlorür 251.  
 — cyanür 251.  
 — glanz 252.  
 — ocker 330.  
 — oxyd 251.  
 — oxydul 250.  
 — —, arseniksaures 330.  
 — —, salpetersaures 251.  
 — —, schwefelsaures 251.  
 Nicolsches Prisma 7.  
 Nicotin 474.  
 • Niobium 313.  
 Nitranilin 471.  
 Nitranisid 391.  
 Nitrilbasen 472.  
 Nitrile 440.  
 Nitrobenzamid 442.  
 — benzoensäure 422.  
 — benzol 383.  
 — benzonitril 445.  
 — cumol 383.  
 — manuit 404.  
 — naphthalin 386.  
 — phthalsäure 386.  
 — prussian 147.  
 — spirige Säure 423.  
 — spirsäure 423.  
 — styphninsäure 425.  
 — styrol 383.  
 — toluilsäure 423.  
 — toluol 383.  
 — tyrosin 481.  
 Nordpol 29.  
 Norerde 212.  
 Norium 212.  
 Oberhefe 369.

- Ocker 220.  
 Oelbildendes Gas 85.  
 Oele, flüchtige 381.  
 —, nichttrocknende 376.  
 —, trocknende 376.  
 Oelraffinerie 377.  
 — säure 438.  
 Oenanthal 435.  
 Oenanthalkohol 460.  
 — säure 435.  
 Ohms Gesetz 19.  
 Oleen 385.  
 Olein 376.  
 — säure 439.  
 Olibanum 397.  
 Olivenöl 376.  
 Opal 117.  
 Operment 331.  
 Opiatin 482.  
 Opiansäure 481.  
 Opiumbasen 480.  
 Orcein 403, 409.  
 Orcin 403.  
 Orellin 408.  
 Organische Chemie 336.  
 — Formeln 342.  
 Orsellinsäure 403.  
 Osman-Osmiumsäure 309.  
 Osmige Säure 309.  
 Osmium 309.  
 — iridium 310.  
 — oxyde 309.  
 — säure 309.  
 Oxalsäure 426.  
 Oxalursäure 421.  
 Oxamid 441.  
 Oxaminsäure 443.  
 Oxanilid 470.  
 — säure 470.  
 Oxyacanthin 484.  
 Oxydation 59.  
 Oxyde 60.  
 Ozokerit 385.  
 Ozon 66.  
 Paarling 340.  
 Paarung 340.  
 Paiwari 371.  
 Pakfong 287.  
 Palladammin 304.  
 Palladium 302.  
 — chlorid 304.  
 — chlorür 303.  
 — cyanür 304.  
 — jodür 304.  
 — oxyde 303.  
 Palmitinsäure 436.  
 Palmöl 377.  
 Palmwachslichter 436.  
 Papaverin 481.  
 Papier 361.  
 Parabansäure 421.  
 — cyan 141.  
 Paraffin 385.  
 Paramylen 385.  
 Paramylum 363.  
 — naphthalin 387.  
 — phosphorsäure 110.  
 Parietinsäure 404.  
 Parisergrün 330.  
 Patma 275.  
 Pech, weisses 393.  
 — blende 239.  
 Pektinsäure 414.  
 Pelargonsäure 435.  
 Pelopium 313.  
 Pentathionsäure 98.  
 Pepsin 349.  
 Pergament 355.  
 Periklas 199.  
 Perubalsam 394.  
 Petersilienöl 383.  
 Petrolen 383.  
 Petroleum 385.  
 Peucedanin 405.  
 Pfannenstein 172.  
 Pfefferöl 383.  
 Pflanzenalbumin 345.  
 — casein 345.  
 — eiweiss 345.  
 — fibrin 345.  
 — leim 345.  
 — nahrung 337.  
 — schleim 364.  
 — wachs 377.  
 Pflaster 379.  
 Phänylamin 470.  
 — säure 420.  
 — schwefelsäure 425.  
 Pharmakolith 330.  
 Phloretin 402.  
 Phloridzein 402.  
 Phloridzin 402.  
 Phosphor 106.  
 — eisen 238.  
 Phosphorige Säure 109.  
 Phosphorjodid 137.  
 — kupfer 276.  
 — metalle 153.  
 — oxyd 109.  
 — säure 109.  
 — superbromid 131.  
 — — bromür 131.  
 — — chlorid 129.  
 — — chlorür 129.  
 — — jodür 137.  
 — wasserstoff 112.  
 Photographie 288.  
 Phthalaminsäure 386. 443.  
 Phthalimid 445.  
 Phthalsäure 386.  
 Picolin 474.  
 Pikramin 476.  
 Pikramyl 387.  
 Pikrinsäure 425.  
 Pikroerythrin 404.  
 Pikrotoxin 405.  
 Pimarsäure 394.  
 Pinelinsäure 437.  
 Pininsäure 394.  
 Pinkcolour 260.  
 Piperin 484.  
 Platin 298.  
 — chlorid 300.  
 — chlorür 300.  
 — lüster 300.  
 — mohr 299.  
 — oxyd 300.  
 — oxydul 300.  
 — schwamm 299.  
 Platosammin 301.  
 Plumbäthyl 467.  
 — — oxyd 467.  
 Polarisation 7.  
 Polarisationsebene 7.  
 Pole 29.  
 Polianit 216.  
 Polybasit 292.  
 Polymerie 42.  
 Pommeranzenöl 383.  
 Populin 401.  
 Porzellan 209.  
 —, reaumursches 180.  
 — erde 204.  
 Pottasche 158.  
 Prädisposition 33.  
 Prozesse, anorganische 2.  
 —, chemische 1.  
 —, organische 2.  
 Product 43.  
 Propionätherschwefels. 457.  
 — aldehyd 433.  
 — alkohol 457.  
 — nitril 444.  
 — säure 432.  
 Proportionenlehre 39.  
 Propylamin 470.  
 Propylen 385.  
 Proteinstoffe 343.  
 Psilomelan 216.  
 Psychrometer 55.  
 Ptyalin 349.  
 Puddeln 234.  
 Puddingfrischen 234.  
 Pulver 164.  
 Purpurin 409.  
 Purpurschwefelsäure 410.  
 Pyren 387.  
 Pyridin 474.  
 Pyrocatechusäure 400.  
 — elektricität 17.  
 — gallussäure 399.  
 — komensäure 419.

- Pyrolusit 216.  
 — meter 10.  
 — morinsäure 400.  
 — phosphorsäure 110.  
 — weinsäure 437.  
 — xylin 369.  
 Pyrrolin 473.
- Quarz** 116.  
 Quassiin 405.  
 Quecksilber 278.  
 — chlorid 281.  
 — chlorür 281.  
 — cyanid 281.  
 — jodid 281.  
 — jodür 281.  
 — oxyamid 279.  
 — oxyd 279.  
 — —, knallsaures 282.  
 — —, salpetersaures 280.  
 — —, schwefelsaures 280.  
 — oxydul 279.  
 — —, chromsaures 246.  
 — —, salpetersaures 280.
- Quellsäure 368  
 — satzsäure 368.  
 — wasser 51.  
 Quercit 406.  
 Quercitrin 408.  
 Quittenkerne 364.
- Radical** 46.  
 Radicale, organische 339.  
 Rapsöl 376.  
 — säure 439.  
 Raseneisenstein 221.  
 Rauschgelb 331.  
 Rautenöl 388.  
 Reagenzien 45.  
 Reaction 45.  
 Realgar 331.  
 Rechtsdrehende Körper 8.  
 Reduction 60.  
 Regenwasser 51.  
 Reibungselektricität 14.  
 Reihenfolge, elektrochemische 46.  
 Reiset's Basen 301.  
 Resinein 390.  
 Retinol 384.  
 Retisteren 387.  
 Rheostat 20.  
 Rhodan 145.  
 — äthyl 453.  
 — allyl 392.  
 — kalium 169.  
 — sinapin 485.  
 — wasserstoff 145.  
 Rhodium 308.  
 — oxyde 308.  
 Rhusma 199.
- Ricinölsäure 439.  
 Ricinusöl 376.  
 Rindertalg 377.  
 Roccellinin 403.  
 Roccellsäure 405.  
 Römisch-Camillenöl 388.  
 — -Kümmelöl 388.  
 Röststärke 363.  
 Roheisen, graues 228.  
 —, weisses 228.  
 Rohrzucker 366.  
 Rohschwefel 95.  
 Rohstahl 236.  
 Rosenölstearopten 386.  
 Rose's Metall 269.  
 Rosettenkupfer 271.  
 Rosmarinöl 383.  
 Rost 220.  
 Rotheisenstein 220.  
 — giltigerz 299.  
 — guss 277.  
 — kupfererz 272.  
 — spiessglanz 325.  
 Ruberythrin 402.  
 Runkelrübenzucker 367.  
 Russ 76.  
 Ruthenium 307.  
 — chloride 307.  
 — oxyde 307.  
 Rutin 311.  
 Rutin 405.
- Säuerlinge** 50.  
 Säuren 60.  
 —, organische 414.  
 Sago 362.  
 Sahne 353.  
 Salep 364.  
 Saligenin 401.  
 Salicin 400.  
 Salicylige Säure 423.  
 Saliretin 401.  
 Salmiak 187.  
 Salpeter 162.  
 — säure 67.  
 — saure salpetrige Säure 71.  
 Salpetrige Säure 70.  
 Salzbildner 118.  
 — säure 125.  
 Sandarach 395.  
 Santalin 409.  
 Santonin 406.  
 Saponin 401.  
 Sapphir 203.  
 Sarkosin 490.  
 Sauerstoff 58.  
 — salze 61.  
 Scheele's Grün 330.  
 Scherbenkobalt 327.  
 Schiessbaumwolle 360.  
 — pulver 164.
- Schildpatt 350.  
 Schlacke 229.  
 Schlageloth 270.  
 Schleimsäure 426.  
 — stoff 349.  
 Schmand 206.  
 Schmelzpunkt 2.  
 — stahl 236.  
 — tiegel 209.  
 — wärme 12.  
 Schneewasser 51.  
 Schnellfluss 165.  
 — loth 267.  
 Schriftez 335.  
 Schrot 267.  
 Schwahl 235.  
 Schwarzkupfer 271.  
 Schwefel 93.  
 — äthyl 453. 466.  
 — —, kohlenstoffschwefli-  
 ges 454.  
 — —, wasserstoffschwefli-  
 ges 454.  
 — allyl 392.  
 — amyli 459.  
 — —, wasserstoffschwefli-  
 ges 459.  
 — ammonium 187.  
 — —, wasserstoffschwefli-  
 ges 188.  
 — antimon 325.  
 — arsenik 331.  
 — arseniäthyl 465.  
 — baryum 190.  
 — blausäure 145.  
 — blei 267.  
 — blumen 94.  
 — bor 116.  
 — brände 95. 222.  
 — cadmium 257.  
 — calcium 198.  
 — cetyl 460.  
 — chlorid 128.  
 — chlorür 128.  
 — cyan 145.  
 — eisen 237.  
 — gold 297.  
 — hydrargyräthyl 468.  
 — iridium 306.  
 — kalium 170.  
 — —, wasserstoffschwefli-  
 ges 170.  
 — kies 237.  
 — kiesel 118.  
 — kobalt 249.  
 — kohlenstoff 105.  
 — kupfer 276.  
 — leber 170.  
 — maugan 218.  
 — metalle 152.  
 — methyl 456.

- Schwefelmethylum 466.  
 — molybdän 320.  
 — natrium 182.  
 — —, antimonschwefl. 326.  
 — nickel 252.  
 — osmium 310.  
 — palladium 304.  
 — phosphor 114.  
 — pikramyl 387.  
 — platin 302.  
 — quecksilber 282.  
 — rhodium 309.  
 — ruthenium 308.  
 — säure 98.  
 — salze 94.  
 — selen 106.  
 — silber 292.  
 — stickstoff 105.  
 — strontium 191.  
 — tellur 334.  
 — titan 313.  
 — vanadin 321.  
 — wasser 50.  
 — — stoff 103.  
 — wismuth 269.  
 — zink 256.  
 — zinn 261.  
 Schweflige Säure 95.  
 Schweineschmalz 377.  
 Schweinfurter Grün 330.  
 Schweissen 234.  
 Schwermetalle 155. 213.  
 — spath 189.  
 Sebin 463.  
 — säure 438.  
 Seesalz 172.  
 Seide 350.  
 Seife 379.  
 Seifenbildungsprocess 378.  
 Selen 105.  
 — äthyl 464.  
 Selenige Säure 106.  
 Selenkalium 171.  
 — metalle 153.  
 — säure 106.  
 Senföl 376. 392.  
 Serpentin 201.  
 Siedepunkt 3.  
 Silber 284.  
 — amalgam 293.  
 — iridiumsqueichlorür 306.  
 — oxyd 289.  
 — —, kieselsaures 291.  
 — —, salpetersaures 290.  
 — —, schwefelsaures 289.  
 — —, unterschwefligsaures 290.  
 — oxydul 289.  
 — plattirung 286.  
 — schlageloth 292.  
 — superoxyd 289.  
 Silicate 117.  
 Sinammün 475.  
 Sinapin 485.  
 — säure 485.  
 Sinapolin 485.  
 Sinkalin 485.  
 Sinusbussole 20.  
 Skorodit 330.  
 Smilacin 405.  
 Smirgel 203.  
 Soda 175.  
 — asche 175.  
 — salz 176.  
 Solanin 483.  
 Sonnenlicht 34.  
 Soolen 50.  
 Sorbit 406.  
 Spannkraft des Wasser-  
 dampfs 54.  
 Spannung, elektrische 13.  
 Spateisenstein 224.  
 Speckstein 201.  
 Speichelstoff 249.  
 Speiskobalt 249.  
 Spermaceti 378.  
 Sphärosiderit 224.  
 Spiegelfloss 228.  
 — metall 277.  
 Spiessglanzbutter 324.  
 Spiräaöl 389.  
 Spiramid 442.  
 Spirige Säure 423.  
 Spirimid 445.  
 Spirsäure 423.  
 Spiroyl 423.  
 Spratzen 284.  
 Sprödglasserz 292.  
 Sprödigkeit 5.  
 Stabeisen 232.  
 Stärke 362.  
 Stahl 235.  
 — wasser 50.  
 Stannäthyl 466.  
 — oxyd 467.  
 Stannmethyl 467.  
 Status nascendi 34.  
 Stearin 377.  
 Stearoptene 381.  
 Steingut 208.  
 — kohlen 368.  
 — öl 385.  
 — salz 172.  
 — waare 209.  
 Stibäthyl 466.  
 — oxyd 466.  
 Stibmethyl 466.  
 Stibmethylum 466.  
 — oxyd 466.  
 Stickstoff 66.  
 — bor 116.  
 — kupfer 276.  
 Stickstoffmetalle 151.  
 — oxyd 73.  
 — oxydul 74.  
 — quecksilber 282.  
 — titan 313.  
 Stillistearinsäure 436.  
 Stöchiometrie 39.  
 Storr 394.  
 Strass 180.  
 Strom, elektrischer 14.  
 Strontianerde 191.  
 —, kohlen-säure 191.  
 —, salpetersäure 191.  
 —, schwefelsäure 191.  
 Strontianit 191.  
 Strontium 190.  
 — superoxyd 191.  
 Structur, amorphe 5.  
 —, krystallinische 4.  
 Strychnin 482.  
 Strychnosbasen 482.  
 Styracin 394.  
 Styren 391.  
 Styrol 383.  
 Styron 461.  
 Styryloxyd 461.  
 —, zimmtsäures 461.  
 Sublimat 281.  
 Succinamid 442.  
 Succinanil 471.  
 Succinanilid 470.  
 — säure 471.  
 Succinimid 445.  
 Südpol 29.  
 Sulfide 94.  
 Sulfid, antimoniges 325.  
 —, arseniges 331.  
 —, unterarseniges 331.  
 Sulfisatin 411.  
 Sulfisatyd 411.  
 Sulfofurfuröl 389.  
 Sulfurete 94.  
 Sumpferz 221.  
 — luft 83.  
 Sylvinsäure 394.  
 Sympleisit 330.  
 Synapsin 346.  
 Synthesen 1.  
 Tabelle der Mischungsge-  
 wichte 36.  
 — — neuer Aequivalente  
 494.  
 Talg 377.  
 — säure 436.  
 Talk 201.  
 — erde = Bittererde 199.  
 Tangentenbussole 20.  
 Tantal 313.  
 Tapioka 362.  
 Taurin 488.

- Taurocholsäure 487.  
 Tellur 332.  
 — äthyl 464.  
 — chlorid 334.  
 Tellurige Säure 333.  
 Tellursäure 334.  
 — superchlorür 334.  
 — wasserstoff 334.  
 Temperatur 8.  
 Terbinerde 212.  
 Terbium 212.  
 Terebilen 382.  
 Terebinsäure 382.  
 Terpentin 393.  
 — öl 382.  
 Terpin 382.  
 Terpinol 382.  
 Tesseralkies 249.  
 Test 284.  
 Tetradymit 335.  
 Teträthylammoniumoxyd-  
 hydrat 477.  
 — harnstoff 493.  
 Tetramethylammoniumoxyd-  
 hydrat 477.  
 Tetramylammoniumoxydhy-  
 drat 477.  
 Tetrpalmitin 462.  
 Tetrastearin 463.  
 Tetrathionsäure 98.  
 Thebain 481.  
 Thee 484.  
 Thenardit 173.  
 Theobromin 484.  
 Theorie, elektrochemische 45.  
 Thermen 50.  
 Thermoelctricität 26.  
 Thermometer 90.  
 Thermosäule 27.  
 Thiacetonin 493.  
 Thialdin 493.  
 Thieralbumin 346.  
 — casein 348.  
 — fibrin 348.  
 — nahrung 337.  
 Thionursäure 421.  
 Thiosinamin 493.  
 Thon 207.  
 — eisenstein 220.  
 — erde 203.  
 — — hydrat 203.  
 — —, kieselsaure 206.  
 — —, schwefelsaure 204.  
 Thorerde 213.  
 Thorit 213.  
 Thorium 213.  
 Thran 376.  
 Tinkel 179.  
 Titan 311.  
 — chlorid 312.  
 — cyanür m. Stickstoffit. 313.  
 Titanit 312.  
 Titanoxyd 311.  
 — säure 311.  
 — superchlorid 312.  
 Töpferwaare 208.  
 Tolubalsam 394.  
 Toluidin 471.  
 Toluol 383.  
 Toluy 424.  
 — säure 423.  
 Tombak 277.  
 Tragkraft 30.  
 Traubensäure 417.  
 — zucker 365.  
 Treibschwefel 95.  
 Triäthylamin 472.  
 — amylammoniumoxydhy-  
 drat 477.  
 — phänylammoniumoxyd-  
 hydrat 478.  
 — toluolammoniumoxydhy-  
 drat 478.  
 Triamylamin 472.  
 Trimethylamin 472.  
 Trisilicate 117.  
 Trithionsäure 98.  
 Trona 176.  
 Türkisglas 273.  
 Tungstein 316  
 Turnbullsblau 226.  
 Tyrosin 489.  
 Ueberchlorsäure 124.  
 — fangglas 273.  
 — jodsäure 136.  
 — mangansäure 217.  
 Ulmin 368.  
 — säure 368.  
 Ultramarin 210.  
 Unterchlorige Säure 129.  
 — chlorsäure 123.  
 — hefe 369.  
 — phosphorige Säure 109.  
 — salpetersäure 71.  
 — schwefelsäure 97.  
 — schweflige Säure 97.  
 Uramil 421.  
 Uran 238.  
 — chlorür 240.  
 — oxyd 239.  
 — — Ammoniak, kohlen-  
 saures 240.  
 — — hydrat 239.  
 — —, salpetersaures 240.  
 — oxydul 238.  
 — — oxyd 239.  
 — —, schwefelsaures 240.  
 — pecherz 239.  
 Urao 176.  
 Urethan 452.  
 Uroxansäure 420.  
 Usninsäure 404.  
 Valeral 434.  
 Valeramid 441.  
 Valeriansäure 434.  
 Valerin 462.  
 Valeronitril 445.  
 Valeryl 434.  
 Vanadin 320.  
 — chlorid 321.  
 — oxyde 320.  
 — säure 321.  
 — superchlorid 321.  
 Varc 175.  
 Veratrin 482.  
 Verbindung, des 1. Grades 38.  
 — — — „ 2. „ 38.  
 — — — „ 3. „ 38.  
 — — — „ 4. „ 38.  
 Verbrennung 60. 88.  
 Verdampfungswärme 12.  
 Verdichtungsquotient 40.  
 Verdunstung 53.  
 Vergoldung 297.  
 Verkohlung 76.  
 Versilberung 287.  
 Verwandtschaft, chem. 32.  
 Verzinnung 258.  
 Viehsalz 173.  
 Vitriol, blauer 274.  
 —, cyprischer 274.  
 —, grüner 222.  
 —, weisser 255.  
 Vivianit 223.  
 Voltmeter 18.  
 Volum, specifisches 41.  
 Wachholderöl 383.  
 Wachs 377.  
 — bleiche 378.  
 —, chinesisches 378.  
 —, japanisches 377.  
 —, virginisches 377.  
 Wad 216.  
 Wärme 8.  
 — capacität 11.  
 — effect, absoluter 91.  
 — —, pyrometrischer 91.  
 — einheit 91.  
 — leiter, gute 10.  
 — —, schlechte 10.  
 — leitung 10.  
 —, specifische 11.  
 — strahlung 10.  
 Wahlverwandtschaft 44.  
 —, doppelte 44.  
 —, einfache 44.  
 —, prädisponirende 44.  
 —, reciproke 44.  
 Wallnussöl 376.

# Register.

- Wallrath 378.  
 Wasser 50. 64.  
 — dampf 53.  
 —, destillirtes 51.  
 — glas 168.  
 — kies 237.  
 — stoff 62.  
 — — metalle 151.  
 — — säure 66.  
 — — säuren 118.  
 — — sulfid 103.  
 — — superoxyd 65.  
 — — supersulfid 104.  
 Weihrauch 397.  
 Wein 370.  
 — alkohol 446.  
 — gährung 369.  
 — geist 447.  
 — säure 416.  
 Weissblech 258.  
 — bleierz 266.  
 Wintergrünöl 389.  
 Wismuth 268.  
 — chlorid 269.  
 — glanz 269.  
 — oxyd 268.  
 — —, salpetersaures 269.  
 — oxydul 268.  
 Wismuthsäure 268.  
 — superoxyd 268.  
 Witherit 189.  
 Wolfram 315. 316.  
 — chlorid 316.  
 — oxyd 315.  
 — —, wolframsaures 316.  
 — säure 315.  
 — sulfid 317.  
 Würfelerz 330.  
 Xanthan 145.  
 — wasserstoff 146.  
 Xanthogensäure 450.  
 — phyll 407.  
 — rhamnin 407.  
 Xylogen 360.  
 Xyloidin 362.  
 Yttererde 212.  
 Yttrium 212.  
 Zeugdruck 413.  
 Ziegel 208.  
 Zimmtalkohol 461.  
 — öl 388.  
 — säure 424.  
 Zink 253.  
 — äthyl 468.  
 Zinkamyl 468.  
 — chlorid 255.  
 — methyl 468.  
 — oxyd 254.  
 — —, kieselsaures 255.  
 — —, kohlensaures 255.  
 — —, salpetersaures 255.  
 — —, schwefelsaures 255.  
 — spath 255.  
 Zinn 257.  
 — asche 259.  
 — chlorür 260.  
 — oxyd 259.  
 — oxydul 259.  
 — —-Goldoxydul, zinnsau-  
 res 297.  
 — säure 259.  
 — salz 260.  
 — stein 259.  
 — sulfid 261.  
 — superchlorid 261.  
 Zinnober 282.  
 Zirkonerde 212.  
 Zirkonium 212.  
 Zucker 365.  
 — probe 365.  
 — säure 425.  
 Zuschläge 229.





## Verbesserungen und Zusätze.

---

- Seite 83 Zeile 30 v. o. lies  $H^2C$  statt  $2HC$ .
- „ 144 Zeile 12 v. u. ist hinzuzufügen: Man stellt \*Chlorcyan auf die Weise dar, dass man in eine Flasche, welche theilweise mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Cyanquecksilber, der man noch zerriebenes festes Cyanquecksilber zusetzt, gefüllt ist, Chlorgas leitet, sie so lange verschlossen ins Dunkle stellt, bis sich das Cyanquecksilberpulver gelöst hat, durch Schütteln mit Quecksilber das etwa überschüssige Chlor wegnimmt, und dann durch gelinde Erwärmung der mit Chlorcyangas gesättigten Flüssigkeit das Gas austreibt.
- „ 147 Zeile 8 v. o. lies  $N^{18} C^{12} H^{14} O^4 + 2\dot{H}$  statt  $N^{18} C^{12} H^{14} O^4$ .
- „ 196 „ 16 v. u. ist noch hinzuzufügen, dass man die Lösung von Eisen-  
vitriol mit Schwefelsäure schwach sauer macht.
- „ 358 Zeile 13 v. u. lies Dimethylamin statt Aethylamin.
- „ „ 14 v. u. lies Pyrrolin statt Pyrrol.
- „ 386 „ 18 v. u. lies phthalaminsaures Ammoniak statt phthalsaures Am-  
moniak.
- „ 388 Zeile 3 v. o. lies  $C^{42} H^{26} N^4$  statt  $C^{42} H^{20} N^4$ .
- „ „ 6 v. u. ist das Angeführte dahin zu corrigiren, dass das Erwär-  
men mit alkoholischer Kalilösung ebenfalls angeliksaures Kali liefert.
- „ 431 Zeile 26 v. o. ist zwischen „in Wasser leicht“ und „in Aether unlös-  
lich sind“ einzuschalten: „in Alkohol schwer“.
-



**Druck von Gebrüder Katz in Dessau.**





