Grundriss der theoretischen Chemie

Weltzien, Karl

Karlsruhe, 1854

GRUNDRISS

DER

THEORETISCHEN CHEMIE

INSBESONDERE FÜR

ARTILLERIE- UND INGENIEUR-OFFICIERE

BEARBEITET

VON

DR. C. WELTZIEN,
Professor der Chemie und Vorstand des chemischen Laboratoriums an der Grossherzoglichen Polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

Mit 18 Tafeln und 40 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Carlsruhe,
Verlag der Chr. Fr. Müller'schen Hofbuchhandlung.
1854.

Carlsruhe. — Druck der *Chr. Fr. Müller*'schen Hofbuchdruckerei.

VORWORT.

Mit den Vorlesungen über Chemie für die Officiere der Grossherzoglichen Artillerieschule betraut, wurde ich durch den gegen mich ausgesprochenen Wunsch zur Herausgabe dieser Vorträge veranlasst, und so entstand dieser kleine Grundriss.

In diesen wurde aus dem weiten Gebiete der Chemie nur Dasjenige aufgenommen, was ich für den hier vorliegenden Zweck für wichtig und nothwendig hielt; zugleich ging aber mein Bestreben dahin, der Bearbeitung die Form und Ausdehnung zu geben, welche einen gründlichen und wissenschaftlichen Ueberblick über das ganze Gebäude der gegenwärtigen Chemie ermöglichen.

Die Zeichnungen sind zum bei weitem grössten Theil nach den Apparaten gefertigt, deren ich mich in meinen Vorlesungen bediene.

Carlsruhe, im Mai 1854.

Weltzien.

INHALTSVERZEICHNISS.

Unorganische Chemie.

Allgemeiner Theil.

Specieller Theil.

Seite

Organische Chemie.

Allgemeiner Theil.

Specieller Theil.

Berichtigungen.

Seite	2	Tabelle der Elemente 17.		lies:	Mangan 28,5 statt 27,6.
„	18	Zeile	1 und 2 v. o.	lies:	in der Schwefelsäure electro-positiv statt -negativ, und im Kalihydrat electro-negativ statt -positiv.
„	29	„	2 v. o.	lies:	analysirt statt analysire.
„	42	„	12 v. o.	„	oder statt der.
„	107	„	6 v. u.	„	Cr^2 statt C^2.
„	151	„	18 v. u.	„	Mineralalkali statt Mineralkali.
„	156	„	3 v. u.	„	$Na\,O,\ S\,O^3$ statt $Na,\ S\,O^3$.
„	182	„	16 v. u.	„	wird statt ist.
„	206	„	4 v. o.	„	*Hydrargyrum* statt *Hydragyrum*.
„	210	„	4 v. o.	„	$(Cu^4\,Sn)$ statt $(Cu^4\,S)$.
„	226	„	7 v. u.	„	könnte statt könnten.
„	246 und 247			lies:	bei der Tabelle über die Grösse der Stärkemehlkörner M. Meter statt Meter.
„	247	Zeile	13 v. o.	„	in in Wasser statt in Wasser.
„	247	„	15 v. u.	„	pulverförmig statt pulverkörnig.
„	251	„	9 v. u.	„	denselben statt demselben.
„	256	„	17 v. o.	„	letzterem statt letzteren.
„	287	„	5 v. u.	„	Margarin statt Margarinsäure.
„	297	„	15 v. o.	„	260 statt 250.
„	305	„	4 v. u.	„	Cy^3 statt Cy^2.
„	332	„	11 v. o.	„	Sauerstoffs statt Wasserstoffs.

UNORGANISCHE CHEMIE.

ALLGEMEINER THEIL.

Unter dem Worte CHEMIE begreift man die Wissenschaft der unzerlegten Körper (Elemente) und deren Verbindungen.

Eine allen Körpern zukommende allgemeine Eigenschaft ist ihre mechanische Theilbarkeit, wodurch jeder gegebene Körper durch verschiedene mechanische Operationen, als z. B. Pulvern, Schneiden etc., in kleinere Theile gebracht werden kann. Diese Theilbarkeit hat aber eine Grenze, die zwar auf experimentellem Wege nicht zu erreichen, aber durch Abstraktion anzunehmen ist. Unter Voraussetzung des Letzteren wird jeder Körper aus kleinsten, mechanisch nicht weiter theilbaren Theilchen bestehen. Diese kleinsten Theilchen sind nun entweder absolut nicht mehr theilbar, dann heissen sie Atome, oder sie sind zwar mechanisch nicht mehr theilbar, wohl aber auf Wegen, welche die Chemie lehrt, dann nennt man sie Molecüle (Atomencomplexe).

Es gibt Körper, die nur aus Atomen bestehen, d. h. aus kleinsten, überhaupt nicht weiter theilbaren Theilchen: dies sind die einfachen, unzerlegten Körper, Elemente oder Radikale; deren sind bis jetzt 61 bekannt; alle übrigen sind zusammengesetzte Körper, und bestehen aus Molecülen.

Die Atome der Elemente sind bei gleicher Dichte ungleich gross, somit ist das Gewicht derselben verschieden. Das Atom des Wasserstoffes erscheint als das kleinste, folglich auch als das leichteste; das Atom des Wismuths als das grösste, daher auch als das schwerste.

Die Grössen, somit auch die Gewichte der Atome sind durch genaue Versuche ermittelt, und in folgender Tabelle, mit der

Voraussetzung, dass dem kleinsten Atom, dem Wasserstoff nämlich, die Zahl 1 gegeben wird*), zusammengestellt; (die in der zweiten Colonne befindlichen Zahlen sind die Atomgewichte, bei der Annahme, dass das Atom des Sauerstoffs 100 wiege).

Zur Bezeichnung der Elemente bedient man sich der Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens, denen zur Unterscheidung nach Bedarf noch ein weiterer angehängt wird.

Tabelle der Elemente

nach der Grösse ihrer Atome geordnet.

Name.	Zeichen.	Atomgewicht H=1	Atomgewicht O=100	Name.	Zeichen.	Atomgewicht H=1	Atomgewicht O=100
1. *Wasserstoff*	H	1,0	12,5	32. Cer	Ce	47,3	591,2
2. *Kohlenstoff.*	C	6,0	75,0	33. Ruthenium	Rt	52,1	651,2
3. Lithium . .	L	6,5	81,2	34. Rhodium .	R	52,2	652,5
4. Beryllium .	Be	7,0	87,5	35. Palladium .	Pd	53,3	666,0
5. *Sauerstoff* .	O	8,0	100,0	36. Cadmium .	Cd	55,7	696,2
6. Boron . . .	B	10,9	136,2	37. *Zinn* . . .	Sn	58,0	725,0
7. *Magnium* .	Mg	12,0	150,0	38. Thorium .	Th	59,5	743,7
8. *Aluminium.*	Al	13,7	171,2	39. Uran . . .	U	60,0	750,0
9. *Stickstoff* .	N	14,0	175,0	40. Tellur. . .	Te	64,1	801,2
10. *Schwefel.* .	S	16,0	200,0	41. *Baryum* . .	Ba	68,5	850,2
11. Fluor . . .	Fl	18,8	235,4	42. Vanadin . .	V	68,5	850,2
12. *Calcium* . .	Ca	20,0	250,0	43. *Arsen* . . .	As	75,0	937,5
13. *Kiesel* . . .	Si	22,5	281,0	44. Brom . . .	Br	80,0	1000,0
14. *Natrium* . .	Na	23,2	290,0	45. Tantal. . .	Ta	91,9	1148,7
15. Titan . . .	Ti	24,0	300,0	46. Wolfram .	W	94,0	1183,0
16. Chrom . .	Cr	26,2	328,0	47. *Platin* . . .	Pt	98,6	1232,5
17. Mangan . .	Mn	27,6	344,0	48. Iridium . .	Ir	98,6	1232,5
18. *Eisen* . . .	Fe	28,0	350,0	49. Osmium. .	Os	99,4	1242,5
19. Kobalt . .	Co	29,5	368,7	50. *Quecksilber*	Hg	100,0	1250,0
20. *Nickel* . . .	Ni	29,5	368,7	51. *Blei*	Pb	103,6	1295,0
21. *Kupfer* . .	Cu	31,7	396,2	52. *Silber* . . .	Ag	108,0	1350,0
22. *Phosphor* .	P	32,0	400,0	53. *Jod*	J	126,9	1586,2
23. Yttrium . .	Y	32,2	402,5	54. *Antimon* . .	Sb	129,0	1612,5
24. *Zink*. . . .	Zn	32,5	406,2	55. *Gold*. . . .	Au	196,7	2458,7
25. Zirkonium.	Zr	33,5	418,7	56. *Wismuth* .	Bi	208,0	2600,0
26. *Chlor* . . .	Cl	35,5	443,7	57. Didym. . .	Di	das Atomgewicht nicht bekannt.	
27. *Kalium* . .	K	39,0	487,5	58. Erbium . .	Er		
28. Selen . . .	Se	39,6	495,0	59. Niobium .	Nb		
29. *Strontium* .	Sr	43,9	548,7	60. Norium . .	Nr		
30. Lanthan. .	L	44,4	555,0	61. Terbium .	Tr		
31. Molybdän .	Mo	46,0	575,0				

Nur die Elemente, deren Namen durch *Cursivschrift* hervorgehoben sind, werden in Folgendem einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

---

*) Setzt man den Halbmesser des kleinsten kugelförmigen Atoms, den des

Die Atome einer gegebenen Masse eines Elements, sowie die Molecüle eines zusammengesetzten Körpers, berühren sich nicht, sondern sind von einer Sphäre umgeben, deren Materie zwar nicht bekannt, welche aber wahrnehmbar wird, wenn sie in Bewegung geräth und dadurch die Erscheinung des Auftretens der Wärme bedingt. Zum Begriff eines Atoms gehört somit neben dem Corpuscular-Atom seine Sphäre, und zu dem eines Molecüls neben dem Atomencomplex seine gemeinsame Sphäre.

Alle Veränderungen, welche die Körper durch äussere Einflüsse erleiden, z. B. durch Druck, Wärme etc., betreffen nur die Sphären, nicht aber die Corpuscular-Atome oder Molecüle.

Die Atome haben Kugelgestalt und sind unendlich klein, ja sie müssen sogar kleiner als $\frac{1}{6000000}$ Linie sein; weil sie sonst noch wahrnehmbar sein müssten (*Ehrenberg*). Zwischen den Corpuscular-Atomen und den sie umgebenden Sphären herrscht vielleicht dasselbe Grössenverhältniss, wie zwischen den Weltkörpern und den Räumen, die sie trennen.

In den Körpern werden die Atome und Molecüle durch Kräfte zusammengehalten; man unterscheidet

1) Kräfte, welche die Atome oder Molecüle zu einer Masse der fraglichen Körper verbinden: Cohäsions- und Adhäsions-Kraft;
2) die Kraft, welche die Lagerung der Atome zu und in einem Molecül bedingt, chemische Anziehungskraft, Affinität.

Wasserstoffs = 2, so muss der der anderen Atome grösser als diese Zahl sein, weil das Volumen im Verhältniss ihres Gewichts grösser ist. Da sich nun die Halbmesser der Kugeln wie die 3ten Wurzeln aus ihren Voluminibus verhalten, so muss der Halbmesser eines Atoms, dessen Gewicht und Volumen J mal so gross als das des Wasserstoffs ist, $\sqrt[3]{J}$ mal so gross sein, also $R = 2\sqrt[3]{J}$.

Es gäbe dieses für folgende Elemente mit der Voraussetzung, der Halbmesser des Wasserstoffatoms wäre 2 Millimeter, folgende Radien:

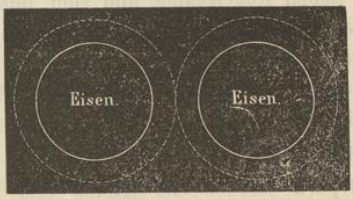
Calcium 5,428, Chlor 6,57, Eisen 6,072, Kalium 6,79, Kohlenstoff 3,634, Kupfer 6,328, Natrium 5,686, Quecksilber 9,282, Sauerstoff 4,000, Schwefel 5,038, Stickstoff 4,820. Die Atome sind auch in diesem Grössenverhältniss in den Abbildungen gezeichnet.

I. *Die Cohäsion*

ist diejenige Kraft, durch deren Wirkung sich die Atome oder Molecüle desselben Körpers mit ihren Sphären an einander lagern: sie verbindet Gleichartiges zu Gleichartigem. Es ist also diejenige Kraft, durch welche die Atome eines Stückes Eisen zusammengehalten werden, oder die Molecüle in einem Stück Kreide. Das Produkt ihrer Wirkung heisst ein Aggregat. Ein Stück Eisen ist ein Aggregat von Eisenatomen, ein Stück Kreide ein Aggregat von Kreidemolecülen.

Ihre Wirkungsweise kann durch folgendes Bild veranschaulicht werden:

Fig. 1.



Das Maass ihrer Stärke ist der Widerstand, den sie der trennenden Gewalt bei dem Versuche, die Körper zu zerreissen, zu zerbrechen, zu zerdrücken etc., entgegensetzt. Sie ist in verschiedenen Körpern verschieden stark und bedingt dadurch eine gewisse äussere Form der Körper, welche Aggregatsform genannt wird.

Es unterscheiden sich 3 Aggregatsformen.

Ist in einem gegebenen Körper die Cohäsionskraft sehr stark, sind die Atome oder Molecüle mit grosser Festigkeit gehalten und dadurch unbeweglich, so heisst der Körper fest. Nimmt die Cohäsionskraft ab, so werden die Atome oder Molecüle verschiebbar und die Körper tropfbar flüssig. Ist die Cohäsionskraft = 0, so werden die Körper elastisch-flüssig (gasförmig).

Bei den einzelnen Aggregatsformen kommen übrigens noch viele Modificationen vor; so kann ein Körper mehr oder weniger fest, mehr oder weniger flüssig (dick-, dünnflüssig) sein.

Die Wirkung der Cohäsionskraft ist nach *La Place* das Resultirende aus:

1) der Anziehung des Corpuscularatoms oder Molecüls zu den benachbarten Corpuscularatomen oder Molecülen;
2) aus der Anziehung des Corpuscularatoms oder Molecüls zu den Sphären der benachbarten Atome oder Molecüle;
3) aus der gegenseitigen Abstossung der Sphären.

Durch jedes Mittel, durch das die Corpuscularatome oder Molecüle von einander entfernt werden, muss der Aggregatszustand sich ändern. Daher wird durch Wärme die Cohäsion vermindert; indem die Sphären sich ausdehnen, entfernen sich die Corpuscularatome oder Molecüle von einander, die Anziehungen nehmen ab, der Körper wird tropfbar flüssig, er schmilzt (wenn er überhaupt geschmolzen werden kann).

Ein fester Körper wird ferner flüssig, wenn er durch irgend ein Mittel aufgelöst wird. Hierbei schieben sich die Atome oder Molecüle des Lösungsmittels zwischen die Atome oder Molecüle des aufzulösenden Körpers, diese werden daher von einander entfernt und die Anziehung dadurch vermindert.

Führt man einem Körper so lange Wärme zu, bis seine Corpuscularatome oder Molecüle sich so weit von einander entfernen, dass deren Anziehung = 0 wird, also die Repulsion überwiegt, so nimmt derselbe Gasform an (wenn er nämlich überhaupt gasförmig werden kann).

Mehrere flüchtige Körper gehen beim Erwärmen, ohne vorher zu schmelzen, sogleich in den gasförmigen Zustand über, z. B. Salmiak, Arsenik.

Es gibt Körper, welche nur in einer Aggregatsform bekannt sind. So kennt man bis jetzt den Kohlenstoff, Kiesel, Bor u. s. w. nur in festem, den Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w. nur in gasförmigem Zustand. Derartige Gase nennt man permanente, im Gegensatz zu solchen, welche zu tropfbaren Flüssigkeiten oder selbst festen Körpern verdichtet werden können, und coërcible heissen.

Diese Verdichtung wird bewirkt, wenn man durch Druck oder Kälte, oder durch beide gemeinschaftlich, eine Annäherung der Atome oder Molecüle hervorbringt.

Die meisten Körper bieten zwei Aggregatsformen dar und viele erscheinen in allen dreien. Selten sind die Körper, welche

ausschliesslich im flüssigen und gasförmigen Zustand bekannt sind, z. B. Weingeist.

Werden Körper aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustande in den festen zurückgeführt, was dadurch geschieht, dass man die Ursache des Flüssigwerdens entfernt (also wenn der Körper geschmolzen oder gasförmig gemacht worden war, die Wärme, oder wenn er in einem anderen Körper gelöst war, das Auflösungsmittel), so nähern sich die Molecüle oder Atome einander, die Anziehung wächst und der Körper wird wieder fest.

Hiebei beobachtet man, dass die meisten Körper regelmässige, von ebenen Flächen begrenzte Gestalten annehmen, d. h. dass die Körper krystallisiren.

II. *Die Adhäsion*

ist diejenige Anziehungskraft, welche Ungleichartiges zu Ungleichartigem verbindet. Durch ihre Wirkung bildet sich ein mechanisches Gemenge, d. h. es lagern sich die Sphären verschiedenartiger Atome oder Molecüle geradezu an einander.

Die Adhäsion kann dem Grad ihrer Stärke nach sehr verschieden sein, und je nach der Verschiedenheit des Aggregatszustandes der adhärirenden Körper ergeben sich auch die verschiedenen Beziehungen der Adhäsion.

a) Eben geschliffene Flächen verschiedener Körper haften mit einer gewissen Festigkeit an einander, welche in dem Maasse, als die Berührungspunkte vermehrt werden, wächst.

b) Viele Flüssigkeiten haften an festen Körpern und benetzen diese. Hierher gehört insbesondere der Fall des Aufsteigens von Flüssigkeiten in feinen Röhren (Capillarität) und ferner die Erscheinung, dass wenn ein fester Körper in fein vertheiltem Zustand in einer Flüssigkeit ungelöst vertheilt ist, derselbe eine zeitlang darin schwebend erhalten wird (Suspension). Dabei ist wahrzunehmen, dass verschiedene Körper verschiedene Zeit brauchen, bis sie die Adhäsion der Flüssigkeit überwunden und sich abgesetzt haben. Auf diesem Verhalten beruhen wichtige praktische und technische Operationen, wie das Decantiren, Filtriren etc.

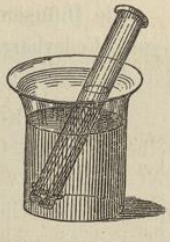
c) Flüssigkeiten, welche auf einander nicht lösend wirken,

z. B. Oel und Wasser, vermischen sich beim Schütteln in der Art, dass die einzelnen ungleichartigen Theilchen sich an einander legen, also nunmehr adhäriren. Bei ruhigem Stehen tritt jedoch wieder eine Scheidung ein.

Verschiedene Flüssigkeiten, welche sich vollkommen zu mischen vermögen, vermischen sich, vorsichtig in der Weise über einander gegossen, dass nur an der Oberfläche eine Vermengung eintreten kann, nach kürzerer oder längerer Zeit vollständig. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn die Flüssigkeiten durch poröse Scheidewände getrennt sind.

Fig. 2.

Fig. 3.



Giesst man z. B. in eine Glasröhre, welche unten mit thierischer Blase zugebunden ist, eine Lösung von Kupfervitriol und stellt dieselbe in ein Gefäss mit Wasser, so dass die Flüssigkeiten ausserhalb und innerhalb der Röhre gleich hoch sind, so wird nach einiger Zeit die Flüssigkeit in der Röhre höher stehen, indem mehr Wasser zum gelösten Kupfervitriol tritt, als von diesem zum Wasser. Diese Erscheinung bezeichnet man mit dem Namen Exosmose und Endosmose oder Diffusion der Flüssigkeiten.

Sie ist von grosser Bedeutung für den Stoffwechsel im thierischen und pflanzlichen Organismus.

d) Gase lösen sich in gewissen Flüssigkeiten auf (Absorption), desgleichen feste Körper. Diese Wirkung der Adhäsion benennt man mit dem Namen der Lösung.

Diese soll später noch besprochen werden.

e) Gase mengen sich in gleichmässiger Weise mit einander (Diffusion im engeren Sinne des Wortes), abgesehen von ihrem specifischen Gewichte. Auf der Diffusion beruht die Gleichmässigkeit der Zusammensetzung unserer Atmosphäre.

Die Gase brauchen, um sich in anderen Gasen zu vertheilen (diffundiren), verschiedene Zeit, und zwar verhält sich die Zeit umgekehrt wie die Quadratwurzel ihrer Dichte. *Graham* fand für folgende Gase die angegebenen Diffusionsgeschwindigkeiten:

Von 100 Maassen Gas verschwanden

	Spec. Gewicht	in 2,	in 4,	in 10 Stunden
Wasserstoff	1	47	51,6	94,5
Sumpfgas	5	—	43,4	62,7
Ammoniakgas	8,5	—	41,4	59,6
Oelbildendes Gas	14	—	34,9	48,3
Kohlensäure	22	—	31,6	47

Daraus sieht man, dass dieselbe Menge (47 Maasse) von Kohlensäure und von Wasserstoffgas, erstere 10, letztere nur 2 Stunden zur Diffusion brauchten. Diese Zeit 1 : 5 entspricht der Quadratwurzel ihrer Dichte.

Die Diffusion tritt auch durch poröse Scheidewände, z. B. Gyps, Federharz etc., desgleichen durch thierische Häute ein, der Athmungsprozess z. B. beruht auf letzterer.

f) Feste Körper in eine Gasart gebracht, condensiren dieselbe auf ihrer Oberfläche, und zwar ist ihre Condensationsfähigkeit abhängig von der Grösse der Oberfläche der Körper und von der Coërcibilität des Gases (je coërcibler desto mehr). Es haftet somit an jedem in der Luft befindlichen Körper eine Schicht derselben und zwar in verdichtetem Zustande. Es condensirt z. B. fein vertheiltes Platin eine bedeutende Quantität von Luft auf seiner Oberfläche; da aber von den beiden Hauptgasen der Atmosphäre das Sauerstoffgas sich leichter verdichtet, als das Stickgas, von jenem also eine grössere Quantität, so erklärt sich die Erscheinung ungezwungen, dass wenn ein leicht verbrennlicher Körper, z. B. Wasserstoffgas, einen derartigen Platinschwamm trifft, er sich entzündet, weil er eine bedeutende Menge condensirten Sauerstoffs findet.

III. *Affinität oder chemische Verwandtschaftskraft.*

Diese bedingt die Lagerung der Atome zu und in einem Molecül.

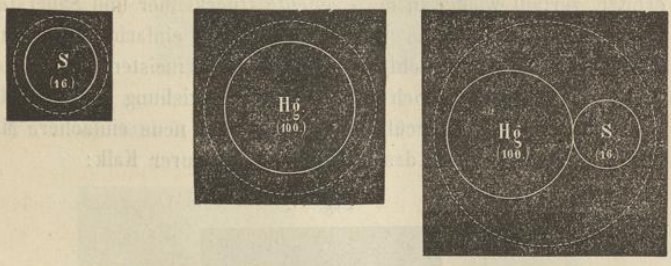
Die Cohäsion und Adhäsion verändern die Eigenschaften der Körper nicht. Durch Cohäsion zusammengehaltene Kreidemolecüle bleiben Kreide, desgleichen Wasserstoff und Sauerstoff, wenn sie in einander diffundirt sind. Indem aber die Affinität thätig auftritt, gehen die speciellen Eigenschaften der Körper verloren, es entstehen neue, mit anderen Eigenschaften begabte. Sie ver-

einigt somit Ungleichartiges zu Gleichartigem. Ihre Wirkungsweise beruht darauf, dass die auf einander wirkenden Atome oder Molecüle ihre speciellen Sphären verlieren und die Atome sich in einer gemeinschaftlichen Sphäre zu einem neuen Molecül lagern.

Verbinden sich z. B. die Atome Schwefel und Quecksilber zum Molecül Schwefelquecksilber (Zinnober), so legen sich beide Atome in eine gemeinschaftliche Sphäre, die individuellen Eigenschaften des Quecksilbers und Schwefels verschwinden, und es entstehen die vollständig neuen des Zinnobers.

Fig. 4.

1 At. Schwefel + 1 At. Quecksilber gibt 1 Mol. Zinnober.



Wasserstoffgas und Stickgas sind geschmack- und geruchlose, permanente Gasarten. Lagern sie sich aber zu dem Molecül Ammoniak, so bilden sie eine leicht coërcible Gasart von ätzendem Geschmack und penetrantem Geruche.

Das Auftreten der Affinität ist stets von Wärmeentwickelung begleitet, welche sich unter Umständen bis zur wirklichen Entzündung steigern kann.

So lange die Atome in einem Molecül sich in Ruhe befinden, bleibt der Körper als solcher bestehen; gerathen sie aber in Bewegung, so wird das betreffende Molecül zersetzt, indem die dasselbe constituirenden Atome sich anders lagern, oder als solche ausgeschieden werden.

Auf der Eigenschaft, in diese Bewegung zu gerathen, beruht die Möglichkeit Verbindungen zu bilden und wieder zu trennen.

Die Affinität wirkt nur bei unmittelbarer Berührung, und sie tritt daher um so energischer auf, je mehr Oberfläche die wechselseitig auf einander wirkenden Stoffe darbieten.

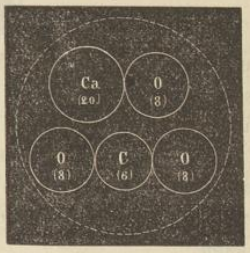
Die Affinität unter den verschiedenen Körpern ist verschieden gross und es haben auch andere Verhältnisse auf sie einen mehr oder minder bestimmenden Einfluss. Hierher gehören:

a) Wärme. Die Wärme befördert die chemische Thätigkeit der Körper, sei es nun, dass sie die Verbindung der Atome zu Molecülen, oder die Lagerung der Atome eines Molecüls zu einfacheren Verbindungen, oder endlich das Zerfallen des Molecüls in seine Atome bewirkt.

Mit dem Grade der Wärme ändert sich auch oft der Grad der Verwandtschaft. So nimmt Quecksilber an der Luft bis nahe an 350° C. erwärmt, Sauerstoff auf und wird zu einem Molecül von Quecksilber-Sauerstoff ($Hg + O = HgO$); dieses bis zum Glühen erhitzt, zerfällt wieder in die Elemente Quecksilber und Sauerstoff.

Sehr viele Molecüle werden durch die einfache Anwendung der Wärme für sich nicht zersetzt, in den meisten Fällen aber wirkt dieses Agens jedoch so, dass die Anziehung zwischen den Bestandtheilen des Molecüls sich ändert und neue einfachere Molecüle entstehen, z. B. das Molecül kohlensaurer Kalk:

Fig. 5.



zerfällt beim Glühen in die Molecüle

Kalk und Kohlensäure,

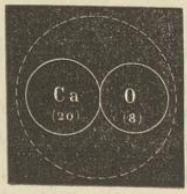
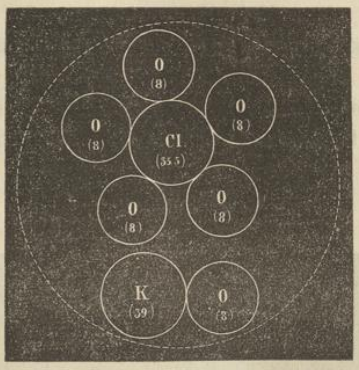


Fig. 6.

oder es bildet sich ein einfacheres Molecül und einzelne Atome werden abgeschieden, z. B. das Molecül chlorsaures Kali:

Fig. 7.



bis zu seinem Schmelzpunkt erwärmt, zerfällt in das Molecül Chlorkalium und 6 Atome Sauerstoff werden frei:

Fig. 8.

und 6 Atome

b) Electrizität. Die Electrizität ist ein kräftiges Mittel zur Zersetzung oder Bildung neuer Molecüle. So verbinden sich z. B. die Atome Wasserstoff und Sauerstoff durch den electrischen Funken zu einem Molecül Wasser. Andererseits wird das Molecül Wasser durch die Electrolyse zersetzt in die Atome Sauerstoff und Wasserstoff.

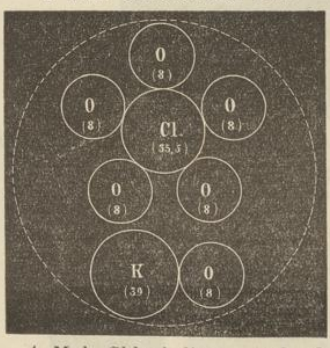
c) Licht. Das Licht vermag mannigfache Zersetzungen zu bewirken und neue Verbindungen zu bilden. So vereinigen sich die Atome Chlor und Wasserstoff durch die Einwirkung des Lichts zu dem Molecül Chlorwasserstoff; desgleichen zersetzt das Licht die organischen Farbstoffe (bleicht sie), und einer der wichtigsten, auf unserer Erde vorkommenden Zersetzungs-

prozesse, die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile, kommt unter Einwirkung des Lichtes zu Stande.

d) Mechanische Gewalt vermag bisweilen den Gleichgewichtszustand eines Molecüls zu stören, die constituirenden Atome in Bewegung zu bringen und das Molecül zu zersetzen; so zerfällt das Molecül Jodstickstoff durch den unbedeutendsten Druck; so explodirt ein Gemenge von Schwefel und chlorsaurem Kali unter dem Hammer, indem sich schwefelige Säure und Chlorkalium bilden:

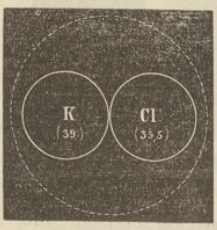
Fig. 9.

1 Mol. Chlorsaures Kali und 3 At. Schwefel



bilden

1 Mol. Chlorkalium und 3 Mol. schwefelige Säure.



e) Auch die Adhäsion kann die Zersetzung eines chemischen Molecüls bewirken, wenn der adhärirende Körper in verhältnissmässig grosser Masse vorhanden ist.

So wird das Molecül Alaun durch Auflösen in vielem Wasser theilweise in schwefelsaures Kali und schwefelsaure Thonerde zersetzt. (*Graham's* Diffusion der Flüssigkeiten.)

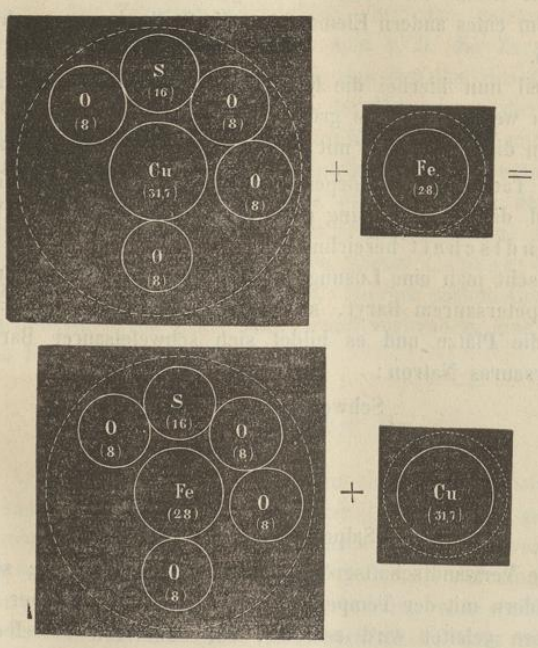
f) Grössere Verwandtschaft.

α. Wirkt auf ein chemisches Molecül ein Körper ein, welcher grössere Verwandtschaft zu einem oder mehreren Bestandtheilen desselben besitzt, so wird der mit geringerer Verwandtschaft begabte abgeschieden und der stärkere tritt an seine Stelle.

Dieser einfache Fall heisst Substitution.

Wirkt z. B. auf eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) Eisen, so tritt das Eisen an die Stelle des Kupfers, ersteres substituirt das letztere, welches ausgeschieden wird.

Fig. 10.

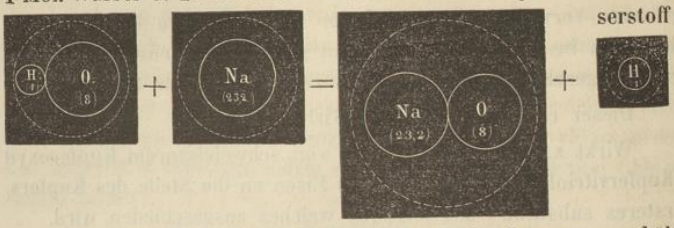


Desgleichen tritt, wenn auf eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd Zink wirkt, Substitution des Bleis durch Zink ein.

Bringt man ferner das Metall Natrium auf Wasser, so substituirt es den Wasserstoff:

Fig. 11.

1 Mol. Wasser u. 1 At. Natrium = 1 Mol. Natriumoxyd u. 1 At. Wasserstoff



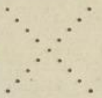
In diesen Fällen sind die Anzahl und die Lagerungsverhältnisse der Atome im Molecül nicht geändert worden, sondern nur das Atom eines andern Elements an die Stelle des ausgeschiedenen getreten.

Weil nun hierbei die Körper denjenigen auszusuchen scheinen, zu welchem sie die grösste Verwandtschaft besitzen, so belegt man diesen Vorgang mit dem Namen Wahlverwandtschaft.

β. Tauschen die Körper gegenseitig ihre Bestandtheile aus, so wird diese Erscheinung mit dem Namen doppelte Wahlverwandtschaft bezeichnet.

Mischt man eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit der von salpetersaurem Baryt, so wechseln Schwefel- und Salpetersäure die Plätze und es bildet sich schwefelsaurer Baryt und salpetersaures Natron:

Schwefelsaures Natron



Salpetersaurer Baryt.

Die Verwandtschaftsgrösse ist aber keine absolute; sie kann sich ändern mit der Temperatur: z. B. Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet wird zersetzt, der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem Eisen, der Wasserstoff wird frei. Wird dagegen Wasserstoff über die gelinde erwärmte Verbindung des Eisens und Sauerstoffs geleitet, so verbindet sich dieser mit dem Sauerstoff und bildet wieder Wasser und das Eisen wird abgeschieden.

Besonders stark äussert sich die Affinität, wenn sich die Körper während ihres Abscheidungsmoments (*Status nascendi*)

treffen. So verbinden sich Stickgas und Wasserstoffgas direct nicht mit einander, wohl aber wenn sie sich *in Statu nascendi* begegnen.

Die Verwandtschaft ändert sich auch durch das Auftreten eines an und für sich mit schwächerer Verwandtschaft begabten, aber in grosser Masse vorhandenen oder anhaltend wirkenden Körpers. So bewirkt z. B. die schwache Kohlensäure auf der Erdoberfläche Zersetzungen, und überwindet stärkere Verwandtschaften dadurch, dass sie fortwährend einwirkt.

Als eine eigenthümliche Wirkungsweise wird die Erscheinung bezeichnet, dass häufig Körper die Zersetzung oder die Bildung eines anderen bewirken können, ohne selbst in irgend eine Verbindung mit den Zersetzungsprodukten oder den entstandenen Körpern zu treten. Hierher rechnet man z. B. die Zersetzung des Chlorstickstoffs durch Terpentinöl; das Zerfallen des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure durch die Einwirkung der Hefe; die Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff unter der Mitwirkung von Platinschwamm; das Entstehen der Essigsäure aus dem Weingeist durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft unter Mitwirkung von Holzhobelspänen (Essigfabrikation) etc.

Diese Art der Wirkung führt den Namen Contact-Wirkung, Katalyse (katalytische Kraft). Hierbei wirken Complexe von Anziehungen, es ist daher kein Grund vorhanden, eine eigenthümliche Kraft anzunehmen.

Constitution der chemischen Molecüle.

Die Art der Lagerung der Atome in einer gemeinschaftlichen Sphäre kann direkt in keiner Weise ermittelt werden; indessen können zusammengesetztere Molecüle durch Einwirkung verschiedener äusseren Einflüsse in einfachere gespalten und umgekehrt zusammengesetztere Molecüle durch Verbindung von einfacheren gebildet werden. Es ist somit leicht erklärlich, dass man die einfacheren Molecüle mit ihren Lagerungsverhältnissen (Constitution) in zusammengesetzteren als vorhanden annahm.

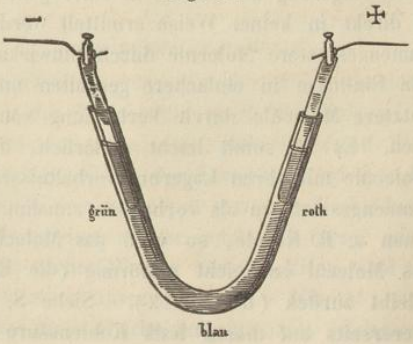
Erhitzt man z. B. Kreide, so wird das Molecül gespalten, ein einfacheres Molecül entweicht gasförmig (die Kohlensäure), das andere bleibt zurück (der Kalk). Siehe S. 10. Lässt man nun andererseits auf diesen Kalk Kohlensäure wirken, so

entsteht das ursprüngliche Kreidemolecül wieder. Es sind daher ganz einfach in dem Kreidemolecül die beiden Bestandtheile Kohlensäure und Kalk anzunehmen. Wird diess aber angenommen, so bildet sich über die Constitution des Molecüls eine Ansicht, darin bestehend, dass man die Kohlensäure als solche und den Kalk als solchen im Kreidemolecül gelagert sich vorstellt.

Nach dieser Voraussetzung sind somit verschiedene Bestandtheile eines Molecüls zu unterscheiden. So wird z. B. das Molecül Alaun als aus den Molecülen schwefelsaures Kali, schwefelsaure Thonerde und aus 24 Molecülen Wasser bestehend betrachtet. Diese in die Verbindung zunächst eingehenden Körper heissen die näheren Bestandtheile des Alauns. Das schwefelsaure Kali ist aber ebenfalls ein zusammengesetzter Körper und besteht aus Schwefelsäure und Kali, die schwefelsaure Thonerde dagegen aus Schwefelsäure und Thonerde. Deshalb nimmt man im Alaunmolecül als entferntere Bestandtheile Schwefelsäure, Kali, Thonerde und Wasser an. Da auch diese sämmtlich zusammengesetzt sind, und die Schwefelsäure aus Schwefel und Sauerstoff, das Kali aus Kalium und Sauerstoff, die Thonerde aus Aluminium und Sauerstoff, das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, so sind als die entferntesten Bestandtheile des Alaunmolecüls demnach Schwefel, Kalium, Aluminium, Wasserstoff und Sauerstoff zu betrachten.

Wirkt auf ein aus näheren Bestandtheilen bestehendes chemisches Molecül ein schwächerer galvanischer Strom, so wird das Molecül zersetzt. Wird z. B. in die gebogene Röhre

Fig. 12.



eine Lösung von schwefelsaurem Kali gebracht, die durch einige Tropfen Veilchenextract violett gefärbt ist, und dann die beiden Drähte einer Batterie, so wird die Schwefelsäure am electro-positiven Pol abgeschieden und durch die Einwirkung derselben auf den Veilchenfarbstoff, dieser hier roth gefärbt; das Kali tritt am electro-negativen Pol auf und färbt, durch seine Einwirkung auf den Farbstoff, die Flüssigkeit dort grün. Da sich nun ungleiche Electrizitäten anziehen und gleiche abstossen, so wird der Schwefelsäure electro-negative, dem Kali electro-positive Polarität zugeschrieben.

Die Schwefelsäure und das Kali werden aber durch den stärkeren Strom auch zersetzt, die erstere zerfällt in den electro-positiven Schwefel und den electro-negativen Sauerstoff, und das letztere in das electro-positive Kalium und den electro-negativen Sauerstoff. Es ist somit im schwefelsauren Kali ein electro-positives und ein electro-negatives Molecül anzunehmen, sowie auch diese wieder aus electrisch entgegengesetzten Elementen bestehen.

Dieses Verhalten der chemischen Verbindungen gegenüber dem Strom gab *Berzelius* Veranlassung zur Aufstellung einer Theorie, welche jetzt noch als die gültigste zu betrachten ist, auf die sich die chemische Nomenclatur basirt und die für die Entwickelung der Chemie von ausserordentlicher Bedeutung wurde. Sie führt den Namen: electro-chemische Theorie.

Nach dieser ist jede chemische Verbindung nach dem Prinzip des Dualismus gebildet, und es besteht jede aus einem electro-negativen und einem electro-positiven Bestandtheil; in der Ausgleichung dieser Polaritäten läge das Wesen der Affinität. Der Alaun müsste daher in folgender Weise geschrieben werden:

Alaun

+ Schwefelsaures Kali.				— Schwefelsaure Thonerde.			
— Schwefelsäure.		+ Kali.		— Schwefelsäure.		+ Thonerde.	
+	—	+	—	+	—	+	—
Schwefel.	Sauerstoff.	Kalium.	Sauerstoff.	Schwefel.	Sauerstoff.	Aluminium.	Sauerstoff.

Ein Element oder ein Molecül kann in einer Verbindung die Rolle des electro-negativen Bestandtheils spielen, in einer andern die des electro-positiven; so verhält sich das Chlor gegen alle anderen Elemente als electro-negativ, gegenüber dem Sauerstoff

aber electro-positiv; das Wasser ist in der Schwefelsäure electro-negativ (Schwefelsaures $\overset{-}{\text{W}}\overset{+}{\text{asser}}$), im Kalihydrat electro-positiv, ($\overset{+}{\text{Kali}} + \overset{-}{\text{Wasser}}$).

Es ist somit die gegebene Polarität eines Körpers keine absolute Eigenschaft desselben, sondern hängt, da der Grad der Polarität der Elemente und Molecüle verschieden ist, von der Stärke der Polarität des Körpers ab, mit dem er in Verbindung tritt.

Der Sauerstoff ist das electro-negativste Element (dann Chlor, Brom, Jod, Schwefel etc.), das electro-positivste ist der Wasserstoff.

Bezeichnung der chemischen Molecüle.

Der Kürze und leichteren Uebersicht wegen bedient man sich zur Bezeichnung der Molecüle der chemischen Zeichen, und zwar setzt man die Zeichen der Elemente, die ein Molecül bilden, neben einander. So bedeutet Hg S Schwefelquecksilber, H O Wasser.

Wenn die Elemente in verschiedener Anzahl in die Molecüle eintreten, so bezeichnet man diess durch eine rechts oben vom Zeichen als Exponent angebrachte Zahl. Es bedeutet demnach H^2, H^4 etc. 2 Atome und 4 Atome Wasserstoff. Diese wie ein Exponent geschriebene Zahl multiplicirt somit nur das links stehende chemische Zeichen.

Nähere in der Verbindung angenommene Bestandtheile verbindet man durch ein Plus-Zeichen oder Komma. So drückt

$$Zn\,O,\ S\,O^3 + K\,O,\ S\,O^3 + 6\,H\,O$$

eine Verbindung aus, in der ein Molecül schwefelsaures Zinkoxyd, verbunden mit einem Molecül schwefelsaurem Kali und 6 Molecülen Wasser angenommen wird.

Eine links vor dem chemischen Zeichen stehende Zahl multiplicirt alle chemischen Zeichen bis zum nächsten Plus-Zeichen. Z. B. $Al^2\,O^3 + 3\,S\,O^3$ bedeutet 1 Mol. Thonerde + 3 Mol. Schwefelsäure.

Ein horizontaler Strich durch das untere Dritttheil des Zeichens eines Elements bedeutet 2 Atome, z. B. $\underline{Fe}$ oder $\underline{Al}$ heisst 2 Atome Eisen oder Aluminium.

Da das Sauerstoffgas so häufige und wichtige Verbindungen bildet, so wird dasselbe meistens durch Punkte dargestellt, welche über dem Zeichen des damit verbundenen Elements angebracht sind, wobei die Anzahl der Punkte die Anzahl der eintretenden Sauerstoffatome bedeutet. Es wird also $\dddot{S}$ statt SO^3, $\dot{K}$ statt KO, und $\dot{K}\dddot{S}$ statt KO, SO^3 geschrieben.

Zur Bezeichnung des ebenfalls häufig vorkommenden Schwefels bedient man sich statt des Punktes eines Komma's. Somit bedeutet $\acute{K}$ eine Verbindung von 1 Atom Kalium mit 1 Atom Schwefel.

Durch die Analyse eines Körpers wird die Natur und Anzahl der das Molecül bildenden Atome ermittelt. Das Resultat der Analyse kann nun entweder durch Aneinanderreihung der Zeichen der gefundenen Elemente, in der ermittelten Anzahl ausgedrückt werden (empirische Formeln), oder es werden gewisse nähere Bestandtheile im Molecül angenommen und nach diesen die Formel der Verbindung gebildet (rationelle Formeln).

Für ein und dasselbe Molecül können somit, je nach Zugrundlegung einer Theorie, verschiedene Formeln construirt werden, wobei die Atomenzahl aber natürlich immer dieselbe bleiben muss. Durch die Analyse ist z. B. ermittelt, dass die Schwefelsäure aus einem Atom Schwefel, einem Atom Wasserstoff und 4 Atomen Sauerstoff besteht; die empirische Bezeichnungsweise wäre folglich SHO^4. Mit Zugrundlegung der Ansicht, die Schwefelsäure bestünde aus Schwefelsäure und Wasser, wird die rationelle Formel HO, SO^3 geschrieben. Nach einer anderen Ansicht wäre sie die Wasserstoffverbindung eines aus einem Atom Schwefel und 4 Atomen Sauerstoff bestehenden Körpers, und dann erhielte sie die Formel H, SO^4.

Natur der chemischen Verbindungen und deren Benennungen.

Man unterscheidet 4 Arten chemischer Verbindungen, nämlich: Säuren, Basen, Salze und indifferente Stoffe.

1) Säuren.

Die in Wasser löslichen schmecken sauer und röthen den blauen Farbstoff des Lackmus (saure Reaction). Ihr Molecül

enthält ein oder mehrere Atome durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs, und sobald diese Vertretung stattfindet, bilden sich Salze.

Nach der Constitution der Säuremolecüle und der ihnen entsprechenden Salze werden zwei Reihen unterschieden:

A. Die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur (säurebildende Elemente) bilden, indem sie sich mit anderen Elementen (besonders den Metalloiden) zu electro-negativen Molecülen lagern, diese Reihe von Säuren; und man unterscheidet demnach Sauerstoff-, Sulpho-, Seleno- und Telluro-Säuren.

Von diesen sollen hier nur die Sauerstoffsäuren betrachtet werden, indem die anderen für den vorliegenden Zweck von untergeordnetem Interesse sind.

In den Sauerstoffsäuren können in zweierlei Weisen zwei nähere Bestandtheile angenommen werden, nämlich nach der gewöhnlichsten Betrachtungsweise, das Säuremolecül und Wasser, z. B. (HO, SO^3, oder $\dot{H}\,\dddot{S}$), oder ein Säuremolecül und Wasserstoff (H, SO^4 oder $H, \ddddot{S}$).

Für die Annahme, die Sauerstoffsäuren wären Verbindungen der Säuremolecüle mit Wasser, spricht die Thatsache, dass die darin enthaltenen Säuremolecüle auch isolirt dargestellt werden können, die dann wasserfreie Säuren genannt werden, z. B. wasserfreie Schwefelsäure (SO^3 oder $\dddot{S}$), Phosphorsäure (PO^5 oder $\dot{\dot{\dot{P}}}$), Salpetersäure (NO^5 oder $\dot{\dot{\dot{N}}}$). Diese Molecüle besitzen aber den Charakter der Säuren nicht, nehmen ihn aber an, sobald sie sich mit Wasser verbinden. Dieses aufgenommene Wasser wird basisches Wasser genannt.

B. Die Elemente: Chlor, Jod, Brom und Fluor verbinden sich mit Wasserstoff und bilden die zweite Reihe der Säuren, die sogenannten Wasserstoffsäuren; so ist Salzsäure die Verbindung von Chlor und Wasserstoff = HCl.

2) Basen.

Die säurebildenden Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur verbinden sich nun auch mit den Metallen und zwar zu electro-positiven Molecülen, welche, wenn sie im Wasser löslich sind, laugenhaft schmecken, den blauen Farbstoff des gerötheten

Lackmus wieder herstellen (alkalische Reaction) und Basen genannt werden.

Somit gibt es auch Sauerstoff-, Sulpho-, Seleno- und Telluro-Basen. Hier haben ebenfalls hauptsächlich nur die Sauerstoffbasen Wichtigkeit.

Im Allgemeinen nennt man die sauerstoffhaltigen Verbindungen Oxyde, vorzugsweise aber erhalten die basischen Oxyde diese Benennung. Bildet ein Metall zwei basische Oxyde, so nennt man die niedrigere Oxydationsstufe: Oxydul, die höhere: Oxyd.

3) Salze.

Den beiden Reihen von Säuren entsprechend, bestehen zwei Reihen von Salzen:

A. Sauerstoffsalze. Die Sauerstoff-, Sulpho-, Seleno- und Telluro-Säuren verbinden sich mit den Sauerstoff-, Sulpho-, Seleno- und Telluro-Basen zu Sauerstoff-, Sulpho-, Seleno- und Telluro-Salzen.

Jeder nähere Bestandtheil derselben ist binär zusammengesetzt und Säure und Basis enthalten ein gemeinschaftliches Element. — Nur die Sauerstoffsalze sollen hauptsächlich hier betrachtet werden.

Tritt an die Stelle des basischen Wassers in dem Säurenmolecül die Sauerstoffverbindung eines Metalls (basisches Oxyd), so bildet sich ein Sauerstoffsalz. Eine jede Sauerstoffsäure repräsentirt somit in ihrer Constitution die ganze Reihe der ihr angehörenden Salze. Z. B.:

Salpetersaures	Wasser	$\dot{H}, \dddot{N}$
„	Natron	$\dot{Na}, \dddot{N}$
„	Kali	$\dot{K}, \dddot{N}$
„	Bleioxyd	$\dot{Pb}, \dddot{N}$

In der deutschen Benennung der Salze bildet die Säure das Beiwort und das basische Oxyd das Hauptwort. Man sagt daher: „schwefelsaures, salpetersaures, kohlensaures Salz“.

Bezeichnet man die Körper lateinisch, so wird umgekehrt aus der Säure das Hauptwort gebildet und aus der Base das

Beiwort, z. B.: *Nitras kalicus* = salpetersaures Kali. In der französischen und englischen Sprache bildet die Säure das Hauptwort und die Base wird im Genitiv beigesetzt, z. B.: *Nitrate de potasse, Nitrate of potassa.*

Häufig gebraucht man auch im Deutschen für die Bezeichnung der Sauerstoffsalze die nach der lateinischen Nomenclatur gebildete Bezeichnung und spricht von Sulphaten, Nitraten, Carbonaten, Silicaten etc., statt von schwefelsauren, salpetersauren, kohlensauren, kieselsauren etc. Salzen.

B. Haloïdsalze. Die Elemente Chlor, Jod, Brom und Fluor, welche mit Wasserstoff die Gruppe der Wasserstoffsäuren bilden, verbinden sich direkt mit den Metallen und bilden diese Reihe von Salzen. Sie heissen deshalb auch Haloïdkörper oder Salzbilder. Wirkt daher auf ein Wasserstoffsäure-Molecül ein Metall zersetzend ein, so wird der Wasserstoff der Wasserstoffsäure durch das Metall substituirt, z. B. Salzsäure und Zink geben Chlorzink und Wasserstoff ($HCl + Zn = ZnCl + H$); zersetzt eine Wasserstoffsäure ein basisches Metalloxyd, so bildet sich ein Haloïdsalz und Wasser, z. B. Salzsäure und Zinkoxyd gibt Chlorzink und Wasser ($ZnO + HCl = ZnCl + HO$).

Man benennt im Deutschen die Haloïdsalze in der Art, dass dem Namen des Metalls der Name des Haloïds angefügt und mit der Endigung -ür oder -id versehen wird, z. B. Eisenchlorür, $FeCl$ (niederere Chlorstufe), Eisenchlorid, Fe^2Cl^3 (höhere Chlorstufe), Eisenjodür und -bromür, Eisenjodid und -bromid etc. Im Lateinischen wird aus dem Haloïd das Hauptwort gebildet und das Metall zum Beiwort genommen, z. B. *Chloretum, Brometum* etc. *kalicum.*

Im Französischen und Englischen bildet das Haloïd ebenfalls ein Hauptwort und der Name des Metalls wird im Genitiv beigefügt, z. B. *Chlorure de fer, Chloride of iron.*

Oben wurde bemerkt, dass in den Sauerstoffsäuren ebenfalls ein Säuremolecül verbunden mit Wasserstoff angenommen werden kann, somit z. B. statt Salpetersäure und Wasser ein Säuremolecül, das aus einem Atom Stickstoff und sechs Atomen Sauerstoff bestehe, verbunden mit Wasserstoff $\dot{H}\,\dot{\dot{\dot{N}}} = H\,\dddot{N}$.

Diese Säuremolecüle verhielten sich dann, wie die Haloïde,

und alle Säuren wären demnach Wasserstoffsäuren und alle Salze Haloïdsalze. Desgleichen wäre salpetersaures Kali, statt eine Verbindung von Salpetersäure und Kali, die Verbindung dieses hypothetischen Haloïds mit Kalium also $K \overset{:::}{N}$ statt $\dot{K} \dot{\dot{\dot{N}}}$.

Es gibt in der That zusammengesetzte Körper, die wie Haloïde sich verhalten, und ein derartiger, aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehender, wird unter dem Namen Cyan in der organischen Chemie betrachtet werden. Doch steht im Allgemeinen dieser Ansicht der Umstand entgegen, dass für jede Säure ein neuer hypothetischer Körper angenommen und demnach auch die Nomenclatur geändert werden müsste.

Molecüle, in denen zwei Salze als nähere Bestandtheile angenommen werden, heissen Doppelsalze, so ist der Alaun ein Doppelsalz (siehe S. 17), ferner desgleichen die Verbindung von Sublimat (Quecksilberchlorid) mit Salmiak (Ammoniumchlorür) ($Am\,Cl + Hg\,Cl$).

4) Indifferente Stoffe.

Indifferente chemische Verbindungen heissen solche, welche weder Säuren, noch Basen, noch Salze sind und selbst keine Verbindungen eingehen.

Unter diesen, der unorganischen Chemie angehörigen, Körpern (in der organischen ist diese Gruppe sehr zahlreich vertreten) sollen nur die Hyper-Oxyde und das Wasser hervorgehoben werden. Die ersteren sind Oxydationsstufen gewisser Metalle, die entweder zu viel Sauerstoff enthalten, um ein basisches Oxyd sein zu können, somit durch Sauerstoffabgabe in diese übergehen, oder zu wenig, um eine Säure zu bilden und durch Sauerstoffaufnahme zu Säuren werden. Z. B.: Manganhyperoxyd wird durch Abgabe eines Atoms Sauerstoff zu einem basischen Oxyd und durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff zu einer Säure:

$$Mn\,O^2 - O = Mn\,O \text{ (Manganoxydul)} + O$$

$$Mn\,O^2 + O = Mn\,O^3 \text{ (Mangansäure)}.$$

Auch das Wasser wird zwar zu den indifferenten Oxyden gerechnet, doch geht dasselbe mannigfache Verbindungen ein und diese heissen Hydrate, z. B. Schwefelsäurehydrat, Kalihydrat etc.

In den Sauerstoffsäuren spielt dasselbe die Rolle der Basis, in den Hydraten der Metalloxyde die der Säure.

Ausserdem bedingt dasselbe häufig die Krystallform der Körper und heisst dann Krystallwasser.

Stöchiometrie.

Da die Atome der Elemente absolut untheilbar sind, so versteht es sich von selbst, dass ein Element nur mit 1, 2, 3 oder x Atomen in eine Verbindung eintreten kann. Da sie zugleich verschieden gross und somit auch verschieden schwer sind, so muss im Molecül das Gewicht des fraglichen Elements 1, 2, 3 oder x mal enthalten sein, weshalb keine Bruchtheile des Gewichts eines Atoms vorkommen können.

Die Gesetze der Gewichts- und Raumverhältnisse, unter denen die Körper chemische Verbindungen bilden, umfasst die Lehre der Stöchiometrie oder die Lehre von den chemischen Proportionen.

Die Thatsache, dass Körper sich nur nach bestimmten Proportionen verbinden, ist auf dem Wege der Erfahrung strenge bewiesen. Analysirt man z. B. die folgenden, einen Bestandtheil nämlich das Sauerstoffgas gemeinschaftlich enthaltenden Körper, so ergibt sich, dass:

das Wasser besteht in 100 Theilen	aus 11,1 und 88,9	Gew. Theilen	Wasserstoff Sauerstoff,
das Kupferoxyd „ „ „	aus 79,83 und 20,17	„	Kupfer Sauerstoff,
das Zinkoxyd „ „ „	aus 80,19 und 19,81	„	Zink Sauerstoff,
das Silberoxyd „ „ „	aus 93,1 und 6,9	„	Silber Sauerstoff.

Diese Zusammensetzung werden die Körper immer zeigen, vorausgesetzt, dass sie rein und die Analysen genau ausgeführt sind (procentische oder absolute Zusammensetzung).

Aus dem Resultat derselben wird zwar die Constanz der Verbindungen erkannt, nicht aber die Atom- d. h. Gewichtsbeziehungen zwischen den Elementen Wasserstoff, Kupfer, Zink,

Silber und Sauerstoff; diese lassen sich erst dann finden, wenn das Gewicht des Atoms eines dieser Elemente bekannt ist.

Wie nun bei der Bestimmung des specifischen Gewichts der Körper (verschiedene Gewichte gleicher Raumtheile) eines derselben als Einheit genommen wird, und so z. B. die gebräuchlichen specifischen Gewichte der festen und flüssigen Körper sich darauf beziehen, dass dem Wasser das specifische Gewicht = 1 ertheilt wird, so wird hier dem Atom eines Elements ein bestimmtes Gewicht gegeben und dann die Gewichtsverhältnisse, in denen die anderen Elemente Verbindungen bilden, darauf bezogen.

Es ist also zu ermitteln: die unbekannte Gewichtsmenge eines Körpers, in der er mit einer bekannten (gegebenen) Gewichtsmenge eines andern chemisch sich verbindet.

Welchem Element nun eine bestimmte Zahl gegeben wird, ist gleichgültig, weil die erhaltenen Werthe doch nur Verhältnisszahlen sind.

Die beiden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff sind zu diesem Zwecke erwählt worden, weil ersteres der leichteste Körper ist und der zweite die meisten Verbindungen bildet. Dem Wasserstoff wird in üblich gewordener Weise die Zahl 1, dem Sauerstoff die Zahl 100 gegeben.

Da jedoch mit kleinen Zahlen sich leichter rechnen lässt, so wird jetzt ziemlich allgemein der Wasserstoffeinheit der Vorzug gegeben. Berechnet man die Atomgrössen der angegebenen Elemente, so ergeben sich nach der S. 24 angeführten procentischen Zusammensetzung und unter der Voraussetzung, das Atom des Sauerstoffs wiege 100, folgende Zahlen:

88,9	O :	11,1	H =	100	(angenom. Atomgew.)	: x =	12,5	Atomgew. des H
20,17	„ :	79,83	Cu =	100	„	: x =	395,7	„ des Cu
19,9	„ :	80,19	Zn =	100	„	: x =	406,6	„ des Zn
6,9	„ :	93,1	Ag =	100	„	: x =	1350	„ des Ag

Also verhalten sich die Gewichte der Atome O : H : Cu : Zn : Ag wie 100 : 12,5 : 395,7 : 406,6 : 1350.

Oder bei der Annahme, das Atom des Wasserstoffs wiege 1:

11,1	H : 88,9	O	= 1	(angenom. Atomgewicht des H)	: x =	8	Atomgewicht	des	O
20,17	O : 79,83	Cu	= 8	„	: x =	31,6	„	des	Cu
19,9	O : 80,19	Zn	= 8	„	: x =	32,5	„	des	Zn
6,90	O : 93,1	Ag	= 8	„	: x =	108	„	des	Ag

Es verhalten sich aber die Zahlen der ersten Reihe 100 : 12,5 : 395,7 : 406,6 : 1350 wie die Zahlen der zweiten Reihe 8 : 1 : 31,6 : 32,5 : 108.

Die Stöchiometrie lässt sich in folgende wenige Sätze fassen:

1) Körper verbinden sich chemisch nur nach bestimmten, durch Gewichte oder Maasse ausdrückbaren Verhältnissen.

Diese durch Versuche ermittelten Gewichte heissen Atomgewichte oder Aequivalente. Letztere Bezeichnung, rührt daher, dass Körper in den Verbindungen in verschiedenen, aber für die gegebenen immer bestimmten Gewichtsverhältnissen sich ersetzen können (diese Gewichtsmengen einander äquivalent sind), somit ein Körper die Rolle eines andern in der Verbindung übernehmen kann, aber der eintretende mit einem anderen Gewichte als der ausgeschiedene.

Es ist oben gezeigt worden, dass wenn auf eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd Eisen wirkt, letzteres das Kupfer substituirt, doch nicht in gleichen Gewichtsmengen, aber im Verhältnisse seines Atomgewichts, also

Kupfer 396,6 oder 31,7 : Eisen 250 oder 28;

desgleichen bei der Substitution des Bleies in essigsaurem Bleioxyd durch Zink, die stattfindet in dem Gewichtsverhältnisse von

1294,6 oder 103,57 Blei : 406,6 oder 32,53 Zink.

Endlich die Vertretung des Wasserstoffs durch Natrium in dem Gewichtsverhältnisse von

1 oder 12,5 : 23 oder 257.

(Siehe Tabelle der Elemente auf S. 2.)

2) Bildet ein Körper mit einem andern mehrere Verbindungen, so findet stets das Verhältniss der multiplen Proportionen statt, was sich, wie schon oben erwähnt, aus der absoluten Untheilbarkeit der Atome erklärt. Z. B.

NO Stickoxydulgas
NO^2 Stickoxyd
NO^3 Salpetrige Säure

NO^4 Untersalpetersäure
NO^5 Salpetersäure.

3) Das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers ist gleich der Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile; z. B. das Wasser besteht aus 1 Atom Wasserstoff = 1 und 1 Atom Sauerstoff = 8, mithin ist sein Aequivalent = 9.

Die Schwefelsäure besteht aus einem Atom Schwefel = 16, drei Atomen Sauerstoff = 24 und einem Molecül Wasser = 9, mithin ist sein Aequivalent = 49.

Wie das Atom eines Elements das eines anderen in einer Verbindung ersetzen kann, so vermögen es auch die Molecüle, natürlich aber mit den ihnen zukommenden Aequivalentgewichten.

S. 21 und 19 wurde der alkalischen Reaction der Basen und der sauren der Säuren Erwähnung gethan. Setzt man allmählich eine Säure zu einer Lösung einer Basis, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo das blaue Lackmus weder geröthet, noch das rothe gebläut wird; dieser heisst Sättigungs- oder Neutralisationspunkt und hiebei bildet sich aus der Säure und der Basis ein neutrales Salz. (Jeder Körper, der gegen Lackmus sich indifferent verhält, heisst neutral.) Für dieselbe Menge derselben Basis sind hiezu aber verschiedene Mengen von verschiedenen Säuren nothwendig, d. h. für jedes Molecül Basis 1 Molecül Säure (aequivalente Mengen); diese sind aber verschieden schwer. Z. B. um 47 Gewichtstheile Kali (K O) (1 Aequivalent) zu neutralisiren, braucht man 49 Gewichtstheile Schwefelsäure ($\dot{H}\dddot{S}$), 63 Gewichtstheile Salpetersäure ($\dot{H}\dddot{N}$), 36,5 Salzsäure (H Cl), 60 Gewichtstheile Essigsäure ($C^4H^4O^4$).

Das Verhältniss der Säure zur Basis in den Salzen bezeichnet man mit dem Namen Sättigungscapacität. Je nachdem eine Säure mit 1, 2 oder 3 Molecülen Basis ein neutrales Salz bildet, benennt man die Säuren mit dem Namen 1 basische, 2 basische oder 3 basische Säuren.

Da die mehrbasischen Säuren für den vorliegenden Zweck von untergeordneter Wichtigkeit sind, so sollen hier nur die 1 basischen Säuren betrachtet werden.

In einem neutralen Salz einer 1 basischen Sauerstoffsäure

ist das Verhältniss immer ein solches, dass auf je 1 Atom Sauerstoff in der Basis 1 Molecül Säure kommt.

Z. B. neutrales schwefelsaures Kali, $\dot{K}\dddot{S}$ oder KO, SO^3 enthält 1 Atom Sauerstoff in der Basis und daher 1 Molecül Schwefelsäure; neutrale schwefelsaure Thonerde, $\dddot{\cancel{Al}}\dddot{S}^3$ oder $Al^2O^3, 3SO^3$; 3 Atome Sauerstoff in der Basis erfordern also auch 3 Molecüle Schwefelsäure.

Da die Molecüle der verschiedenen Säuren eine verschiedene Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten, so ist auch das Sauerstoffverhältniss zwischen Säure und Basis bei den Salzen verschiedener Säuren verschieden.

So verhält sich das Sättigungsverhältniss der Schwefelsäure mit 3 Atomen Sauerstoff, wie 3 : 1, das der Kohlensäure mit 2 Atomen Sauerstoff, wie 2 : 1, bei der Salpetersäure mit 5 Atomen Sauerstoff, wie 5 : 1.

Enthält ein Salz weniger Säure, als dem angegebenen Verhältnisse eines Molecüls Säure zu je 1 Atom Sauerstoff der Basis entspricht, so heisst dasselbe basisches Salz; z. B. $\dddot{\cancel{Fe}}^2\dddot{S}^3$, $\dddot{\cancel{Fe}}\dddot{S}^2$, $\dddot{\cancel{Fe}}\dddot{S}$ sind basische schwefelsaure Salze.

Ist die Säure in grösserem Verhältnisse vorhanden, als die Neutralität verlangt, so heissen die Verbindungen saure Salze; z. B. saures schwefelsaures Kali, $KO, 2SO^3$; saures chromsaures Kali, $KO, 2CrO^3$; saures kohlensaures Kali, $KO, 2CO^2$.

Bestimmung des Aequivalents eines Körpers.

Da sich die Körper nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen verbinden, welche Aequivalente genannt werden, so kann das unbekannte Aequivalent eines Körpers dadurch gefunden werden, dass man eine Verbindung dieses Körpers mit einem andern von schon bekanntem Aequivalent genau analysirt, wobei man annimmt, dass die niedrigste Gewichtsmenge, in welcher der Körper in die Verbindung eintritt (wenn nicht andere Gründe dagegen sprechen), ein Aequivalent ist.

Z. B. das Aequivalent des Chlors soll gefunden werden; man stellt zu diesem Zweck die Verbindung des Chlors mit Silber,

einen Körper von schon bekanntem Aequivalente (siehe S. 26) dar, analysire diese, was leicht auf die Weise geschehen kann, dass man das Chlorsilber mit verdünnter Salzsäure übergiesst und ein Stück Eisen oder Zink hineinlegt. Es bildet sich Chloreisen oder Chlorzink und das Silber wird abgeschieden.

$$(Ag\,Cl + Zn = Zn\,Cl + Ag.)$$

Mithin wird eine gewogene Menge von Chlorsilber eine gewisse Menge von metallischem Silber geben. Der Gewichtsunterschied zwischen dem angewandten Chlorsilber und dem erhaltenen Silber ist demnach gleich der Menge von Chlor, welche mit dem Silber verbunden war. Nun verhält sich die erhaltene Menge von Silber zu der erhaltenen Menge von Chlor (absolute Zahl), wie das bekannte Aequivalent des Silbers zu dem zu findenden des Chlors (relative Zahl). Z. B. 1,5 Gr. Chlorsilber gab 1,13 Gr. metallisches Silber, somit 0,37 Chlor. Also:

$1{,}13\,Ag : 0{,}37\,Cl = 108 : x = 35{,}4$ Aeq. des Cl (siehe Tabelle S. 2).

Bildet ein Körper mit einem anderen mehrere Verbindungen, so müssen in den Gewichten der Bestandtheile die Atomgewichte in einer Anzahl von Malen enthalten sein; z. B. das Metall Mangan bildet mit dem Sauerstoff 5 Verbindungen und zwar zeigen dieselben folgende procentische Zusammensetzung:

		Mangan		Sauerstoff
Manganoxydul	=	77,8	+	22,2
Manganoxyd	=	70,0	+	30,0
Manganhyperoxyd	=	63,64	+	36,36
Mangansäure	=	53,85	+	46,15
Uebermangansäure	=	50,0	+	50,0.

Um das Aequivalent des Mangans zu finden, wird die niedrigste Verbindungstufe als aus 1 Atom Mangan und 1 Atom Sauerstoff bestehend angenommen und berechnet, wie viel Mangan mit dem bekannten Aequivalent des Sauerstoffs verbunden ist,

$22{,}2 : 77{,}8 = 8 : x = 28{,}5$ Aeq. des Mn; siehe Tabelle S. 2,

wobei allerdings noch ein kleiner Bruch erhalten wird, der aber hier vernachlässigt werden kann.

Bei den übrigen Verbindungen wird nun das gefundene Atomgewicht des Mangans in die Proportionen eingeführt und gesucht, wie vielmal das bekannte Atomgewicht des Sauerstoffs darin enthalten ist. Die gefundene Zahl ist dann gleich der Anzahl der

vorhandenen Sauerstoffatome. (Die erhaltenen Zahlen kommen dem Ganzen sehr nahe, und sind daher die Brüche weggelassen.)

Mangan	Sauerstoff				
70	: 30	= 28	: x	=	12 O.
63,64	: 36,36	= 28	: x	=	16 O.
53,85	: 46,15	= 28	: x	=	24 O.
50	: 50	= 28	: x	=	28 O.

Manganoxyd	$\frac{12}{8}$	Aeq.	des	O	=	$1\frac{1}{2}$	At.	O	auf	1	At. Mangan,
Manganhyperoxyd	$\frac{16}{8}$	„	„	„	=	2	„	„	„	„	„
Mangansäure	$\frac{24}{8}$	„	„	„	=	3	„	„	„	„	„
Uebermangansäure	$\frac{28}{8}$	„	„	„	=	$3\frac{1}{2}$	„	„	„	„	„

Da nun aber $1\frac{1}{2}$ und $3\frac{1}{2}$ Atome mit dem Begriff der absoluten Untheilbarkeit eines Atoms nicht vereinbar sind, so nimmt man an, dass das Manganoxyd aus 2 Atomen Mangan und 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ist, $Mn^2 O^3$ oder $\dddot{\cancel{Mn}}$, und die Uebermangansäure aus 2 Atomen Mangan und 7 Atomen Sauerstoff, $Mn^2 O^7$ oder $\dddot{\cancel{Mn}}$.

Die Oxyde des Mangans bilden daher folgende Reihe:

$$Mn O,\ Mn^2 O^3,\ Mn O^2,\ Mn O^3 \text{ und } Mn^2 O^7.$$

Erkennungsmittel der Elemente und chemischen Verbindungen.

Zur Erkennung derselben dienen sowohl ihre äusseren (physikalischen) Eigenschaften, als auch ihr chemisches Verhalten gegenüber von andern Körpern (Reactionen).

Die physikalischen Eigenschaften, deren Kenntniss sehr wichtig ist, umfassen hauptsächlich folgende Punkte:

a) Aggregatzustand (ob ein Körper fest, tropfbar flüssig oder gasförmig, oder ob in mehreren Formen vorkommend, Krystallform),
b) Härte,
c) specifisches Gewicht,
d) Farbe,
e) Geschmack,
f) Geruch,
g) Siedpunkt, Schmelzpunkt,
h) Löslichkeitsverhältnisse.

Wirkt ein Körper auf den andern chemisch ein, so wird diese Einwirkung wahrnehmbar durch die Bildung neuer Körper, welche häufig begleitet ist von eigenthümlichen Erscheinungen. Diese bezeichnet man mit dem Namen Reactionen.

Eine Anzahl gewisser Körper, welche sich charakteristisch gegen gewisse Elemente und ihre Verbindungen verhalten und deren man sich zur Erkennung derselben bedient, werden Reagentien genannt und die Anwendung derselben heisst Reagiren.

Die Reactionen können bestehen entweder im Aufbrausen, herrührend von der Entwickelung verschiedener Körper im gasförmigen Zustand, die dann häufig an Geruch, Farbe etc. erkannt werden können, oder im Auftreten gewisser Färbungen, oder endlich am häufigsten in der Bildung weisser oder gefärbter und sich eigenthümlich verhaltender Niederschläge.

Von den physikalischen Eigenschaften der Körper sollen die Auflöslichkeit und Krystallisation etwas näher besprochen werden.

Auflösung.

Die Erscheinung, dass ein fester oder gasförmiger Körper von einem flüssigen aufgenommen wird und das Ganze flüssige Form erhält, ist eine sehr häufig vorkommende und heisst Auflösung. Dies wurde (S. 7) als Wirkung der Adhäsion bezeichnet; indessen tritt diese Erscheinung häufig ein, wobei auch die Affinität thätig ist. Im gewöhnlichen Leben spricht man nämlich davon, dass sich Zink in Schwefelsäure löse, oder Silber in Salpetersäure, Gold in Königswasser etc. Dies sind aber sämmtlich keine einfachen Lösungen, denn es lösen sich nicht die Metalle als solche, sondern es bilden sich durch Substitution des Wasserstoffs in diesen Säuremolecülen Salze und diese lösen sich dann auf. Verdunstet das Lösungsmittel, so scheidet sich nicht das angewandte Metall, sondern schwefelsaures Zinkoxyd, salpetersaures Silberoxyd oder Goldchlorid aus.

Die Auflösung, als Wirkung der Adhäsion, besteht in Trennung des sich auflösenden Körpers in seine Atome oder Molecüle, wobei die Molecüle des Lösungsmittels sich zwischen erstere einschieben und an ihrer Stelle in der Weise erhalten, dass bei

der Bewegung der Flüssigkeit die Theilchen des Lösungsmittels mit den Theilchen des gelösten sich gleichzeitig bewegen, diese somit sich einander nicht nähern können. Die Beladung eines Auflösungsmittels mit einem gelösten Körper heisst die Concentration; dabei sieht man, dass das Lösungsmittel nur eine gewisse Menge des zu lösenden Körpers aufnehmen kann; denn setzt man mehr hinzu, so bleibt der Ueberschuss ungelöst: die Flüssigkeit heisst sodann eine gesättigte Lösung.

Die vorzugsweise angewandten Lösungsmittel der Körper sind Wasser, Weingeist, Aether, gewisse flüchtige und fette Oele etc.

Da die letzteren aber hauptsächlich für die organische Chemie von Bedeutung sind, so wird hier nur die Auflöslichkeit der Körper im Wasser näher besprochen.

Diese ist bei verschiedenen Körpern sehr verschieden; man unterscheidet deshalb im Wasser leicht lösliche, schwer lösliche und unlösliche Körper.

Zeigt ein Körper gegen das Wasser keine Adhäsion, so wird eine Trennung der Atome oder Molecüle durch dasselbe nicht bewirkt werden können.

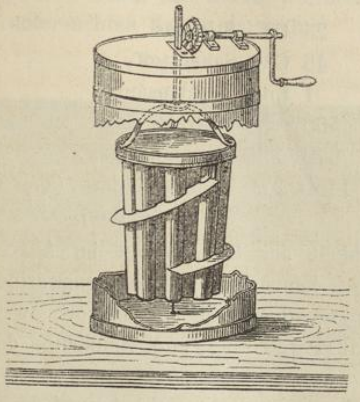
Ob nun ein Körper schwerer oder leichter löslich ist, hängt von der Anzahl der Wassermolecüle ab, welche bei einer gegebenen Temperatur nothwendig ist, um die Atome oder Molecüle des gelösten Körpers in derjenigen Lage zu erhalten, in welcher die Cohäsion nicht mehr zu wirken vermag.

Je grösser die Adhäsion zwischen dem Wasser und dem gelösten Körper ist, desto mehr wirkt sie der Anziehung gleichartiger Atome und Molecüle entgegen, desto weniger Wassermolecüle werden zur Lösung nothwendig und der Körper desto leichter löslich sein. Es gibt nun Körper, die einen so hohen Grad von Adhäsion gegen das Wasser zeigen, dass sie selbst das gasförmige Wasser der atmosphärischen Luft condensiren und sich in demselben auflösen; solche Körper heissen zerfliessliche.

Indem ein fester Körper in Wasser sich auflöst, wird immer Wärme gebunden, und es tritt daher Abkühlung ein, welche bei einzelnen Körpern sehr bedeutend sein kann; bei'm Lösen von einem Theil salpetersaurem Ammoniak in einem Theil Wasser sinkt z. B. die Temperatur um 25°, so dass bei Anwendung

eines Wassers von 10° sich dieses bis auf — 15° abkühlt, und man demnach durch dieses Mittel mit Leichtigkeit Wasser zum Gefrieren bringen kann. Zu diesem Zweck kann der Apparat von *Goubaud* angewendet werden. Dieser besteht aus mehreren kleinen

Fig. 13.



blechernen Büchsen, die um eine Axe befestigt und durch einen gemeinschaftlichen Deckel geschlossen sind. Durch die Axe und daran angebrachte Kurbel können sie in dem Gefässe, in welchem die Kältemischung sich befindet, bewegt werden; der spiralförmig die Büchsen umgebende Blechstreif dient zum Umrühren der Mischung. Füllt man die Büchsen mit Wasser, so kann dieses durch Auflösen von salpetersaurem Ammoniak in seinem gleichen Gewichte Wasser im äussern Gefässe binnen 10 bis 15 Minuten zum Gefrieren gebracht werden.

Bei der Auflösung von einem Theil Schwefelcyankalium in einem Gewichtstheil Wasser beträgt die Temperaturerniedrigung sogar 39° *).

Solche Substanzen, die bei ihrer Auflösung bedeutende Kälte entwickeln, werden Kältemischungen genannt und auch als solche verwendet.

Bei der Auflösung von Gasen in Wasser wird umgekehrt

*) Die angegebenen Temperaturgrade beziehen sich alle auf das 100theilige Thermometer.

Wärme frei, indem diese bei ihrem Uebergang aus dem gasförmigen Zustand in den tropfbar flüssigen Wärme abgeben müssen. Die Auflöslichkeit der Gase in Wasser steigt mit der Erniedrigung der Temperatur desselben und mit der Erhöhung des Drucks; sie ist übrigens bei den verschiedenen Gasen sehr verschieden, so löst:

1 Liter Wasser	25	C.C.	Stickgas,
1 „ „	46	C.C.	Sauerstoff,
1 „ „	1	Liter	Kohlensäure,
1 „ „	500	„	Salzsäuregas,
1 „ „	670	„	Ammoniakgas,
1 „ „	1150	„	Methylamingas (das im Wasser löslichste Gas).

Die Löslichkeit der Salze steigt im Allgemeinen mit der Temperatur, doch kommen hier bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten bei den verschiedenen Salzen vor, welche vielfach in der Technik zur Darstellung und Reinigung derselben benützt werden.

Manche Salze zeigen mit dem Anwachsen der Temperatur ein gleichmässiges Steigen der Löslichkeit (schwefelsaures Zinkoxyd), bei anderen bildet die Löslichkeit eine Curve (Salpeter).

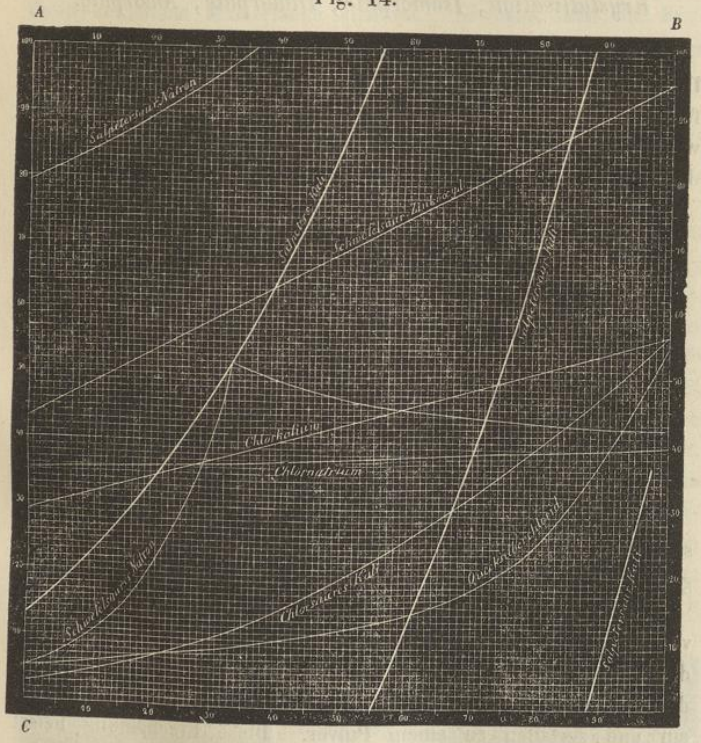
Beim Kochsalz ergibt sich merkwürdigerweise nahezu dieselbe Löslichkeit in Wasser von allen Temperaturgraden. Andere Salze zeigen bei einer gewissen Temperatur die grösste Löslichkeit, so dass, wenn diese überschritten ist, die Löslichkeit wieder abnimmt.

Das schwefelsaure Natron löst sich in grösster Menge im Wasser von 36°. Wenn daher eine bei 36° gesättigte Lösung höher erwärmt wird, so scheidet sich ein Theil des gelösten Salzes wieder aus. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dass es zwei Arten von krystallisirtem schwefelsaurem Natron gibt, nämlich ein wasserfreies ($\dot{N}a\,\dddot{S}$) und ein mit 10 Molecülen Wasser verbundenes ($\dot{N}a\,\dddot{S} + 10\,HO$). Letzteres löst sich in Wasser bis zu 36°; bei Erhöhung der Temperatur verliert es sein Krystallwasser, und da das wasserfreie Salz schwerer löslich ist, so scheidet sich ein Theil desselben aus.

Theilt man die Horizontale *A B* und die Vertikale *A C* je in 100

Theile, nimmt man als Abscissen die Temperaturen von 1° bis 100° und als Ordinaten den Löslichkeitsgrad eines Salzes in Hundertheilen, bestimmt man ferner durch die Beobachtung den letzteren bei verschiedenen Temperaturen und trägt das Resultat an den entsprechenden Ort ein, so entsteht, wenn die noch fehlenden Punkte interpolirt werden, eine Curve, welche die Löslichkeitsverhältnisse des untersuchten Salzes darstellt.

Fig. 14.



Bei gleichzeitiger Lösung mehrerer Salze im Wasser zeigen sich manchmal Anomalien, welche sich zum Theil dadurch erklären, dass Doppelsalze entstehen, welche löslicher sind, als die constituirenden Salze für sich. So löst sich z. B. Sublimat in salmiakhaltigem Wasser in grösserer Menge auf als in reinem, weil ein Doppelsalz von Sublimat und Salmiak entsteht, welches

löslicher ist, als der Sublimat für sich. Oder die grössere Löslichkeit beruht auf gegenseitiger Zersetzung; so löst sich Salpeter in grösserer Menge in kochsalzhaltigem als in reinem Wasser, weil die beiden Salze sich theilweise in salpetersaures Natron und Chlorkalium zerlegen und ersteres in Wasser löslicher ist als der Kalisalpeter; ($\dot{K}\,\dddot{N} + Na\,Cl = \dot{Na}\,\dddot{N} + K\,Cl$).

Krystallisation, Isomorphie, Dimorphie, Amorphie.

Es wurde oben angeführt, dass die meisten Körper bei ihrem Uebergang aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustand in den festen die höchst wichtige Erscheinung der Krystallisation zeigen, welche zu ihrer Unterscheidung, Charakterisirung und Trennung dient.

Die Krystallisation der Körper kann bewirkt werden

1) durch Schmelzung: Krystallisation auf trockenem Wege; z. B. Schwefel, Wismuth; oder
2) durch Lösung in einem Lösungsmittel und nachheriges Verdunsten desselben: Krystallisation auf nassem Wege; z. B. Krystallisiren von Kochsalz aus Wasser, Schwefel aus Schwefelkohlenstoff; oder
3) durch Ueberführung des Körpers in den Gaszustand und nachheriges Verdichten desselben: Sublimation; z. B. Sublimat (Chlorquecksilber), Salmiak, Schwefel.

Je langsamer Krystalle sich bilden, desto regelmässiger, schöner und grösser werden sie; je plötzlicher die Krystallisation geschieht, desto kleiner und unausgebildeter sind die Krystalle.

Viele Körper nehmen, indem sie krystallisiren, eine Anzahl von Wassermolecülen auf, durch welche dann die Krystallform bedingt ist (Krystallwasser). An trockener Luft geben viele dieser Körper dasselbe wieder ab, büssen dabei die Krystallform ein und zerfallen zu einem Pulver. Diese Erscheinung heisst Verwitterung. Erwärmt man Salze, die mit einer bedeutenden Anzahl von Wassermolecülen krystallisiren, gelinde, so schmelzen sie, lösen sich in dem Krystallwasser (wässeriger Fluss) und verlieren nach und nach das Wasser, werden dann fest und pulverig, und erst bei einer weiteren Steigerung der Temperatur schmelzen sie wieder (feuriger Fluss).

Die Flüssigkeit, aus der sich eine Krystallisation abgeschieden hat, heisst Mutterlauge.

Die Krystalle anderer Körper schiessen in wässerigen Lösungen wasserfrei an. Diese zeigen in ihrem Innern Höhlungen, die mit Mutterlauge gefüllt sind, und zwar je grösser die Krystalle sind, desto bedeutender sind diese Höhlungen und die Masse der Mutterlauge. Werden derartige Krystalle gepulvert, so ist das erhaltene Pulver feucht, weil durch Oeffnung der Höhlungen die darin enthaltene Mutterlauge ausfloss. Erwärmt man die Krystalle solcher Körper, so werden sie durch die Ausdehnung der in den Höhlungen enthaltenen Flüssigkeit, die Decrepitationswasser heisst, gesprengt (decrepitiren).

Die Krystalle zeigen sich nach gewisser Richtung spaltbar und die auf diese Weise erhaltenen Flächen nennt man Spaltungsflächen oder Blätterdurchgänge.

Bei den Krystallen nennt man alle durch deren Mitte gehenden Linien Axen, und nach den zwei entgegengesetzten Richtungen derselben findet stets die gleiche Ausbildung des Krystalls statt. Unter den unendlich vielen möglichen Axen hebt man aber nur diejenigen hervor, nach welchen gewöhnlich die hauptsächlichste Ausbildung geschieht, durch die man den Krystall am einfachsten charakterisiren kann, indem man die Abstände vom Mittelpunkte angibt, in welchen sie von den einzelnen Flächen geschnitten werden. Die Axen bilden die einfachste Grundlage zur Eintheilung, indem man ihre Anzahl, gegenseitige Neigung und relative Grösse unterscheidet, wodurch es möglich ist, alle vorkommenden Krystallformen, so mannigfaltig sie auch sind, in folgende 6 Krystallsysteme einzureihen:

1) Das reguläre (tesserale) System. Die 3 Axen stehen auf einander senkrecht und sind gleich gross, Fig. 15. Als Beispiel diene das Octaëder (Achtflächner) Fig. 16, bei dem jede Fläche die 3 Axen in glei-

Fig. 15.

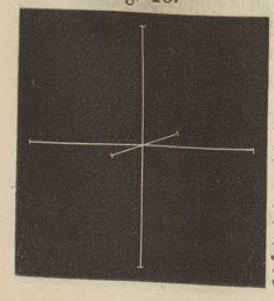


Fig. 16.

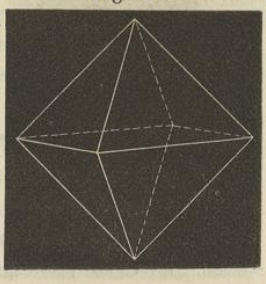
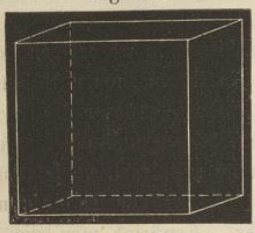


Fig. 17.



chen Abständen schneidet; ferner der Würfel (Hexaëder, Sechsflächner), Fig. 17, bei welchem jede Fläche eine Axe in einem bestimmten endlichen und die beiden andern in unendlichem Abstand schneidet oder mit ihnen parallel ist.

2) Das quadratische (zwei- und einaxige, pyramidale, tetragonale) System. Die 3 Axen stehen auf einander senkrecht; 2 sind gleich, die dritte stets aufrecht gestellte davon verschieden gross, Fig. 18. Die einfache Form desselben ist die doppelte quadratische Pyramide, Fig. 19, häufig Quadratoctaëder genannt, bei der jede Fläche durch 3 Endpunkte der 3 Axen geht.

Fig. 18.

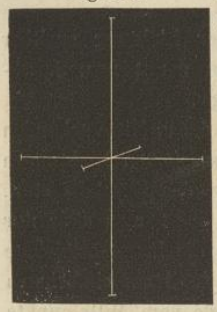
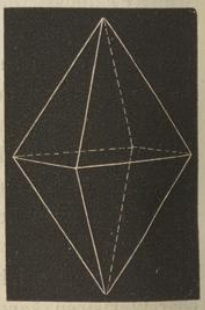


Fig. 19.



3) Das rhombische (ein- und einaxige, orthotype) System. Die 3 Axen stehen auf einander senkrecht und sind alle unter einander ungleich gross, Fig. 20. Die einfachste Form ist die (doppelte) rhombische Pyramide, Fig. 21, von der jede Fläche durch 3 Endpunkte der 3 Axen geht.

Fig. 20.

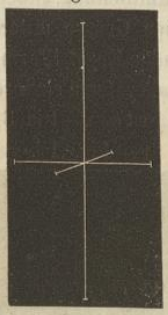
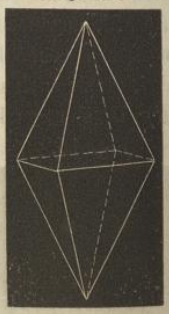
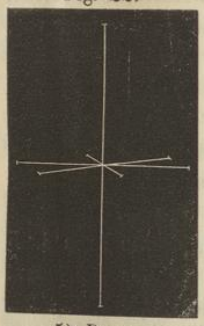


Fig. 21.



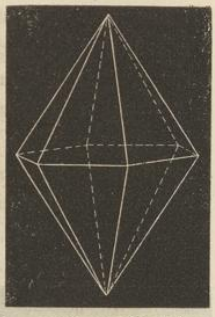
4) Das hexagonale (drei- und einaxige, rhomboëdische, zwei- und zweigliedrige) System. Von den 4 Axen liegen 3 in einer Ebene, bilden gleiche Winkel unter einander und sind gleich gross. Die vierte stets aufrecht gestellte steht auf jenen senkrecht

Fig. 22.



und ist von ihnen verschieden gross, Fig. 22 Die einfachste Form desselben ist die (doppelte) hexagonale Pyramide, Fig. 23, von der jede Fläche durch die Endpunkte der aufrechten und zweier auf einander folgender horizontaler Axen geht.

Fig. 23.



5) Das monoklinometrische (zwei- und eingliedrige, hemiorthotype) System. Von den 3 ungleich grossen Axen stehen 2 schiefwinklig auf einander; die 3te steht auf beiden senkrecht, Fig. 24. Die einfachste Form ist die monoklinometrische Pyramide, Fig. 25, von der jede Fläche durch 3 Endpunkte dreier Axen geht.

Fig. 24.

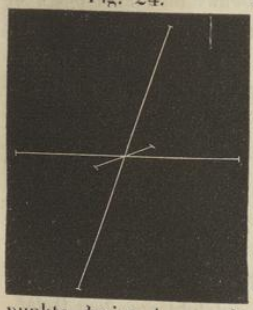
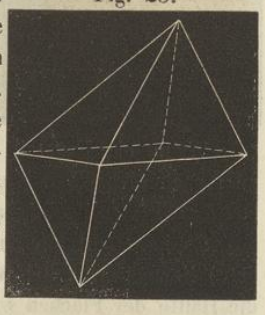


Fig. 25.



6) Das triklinometrische (ein und eingliedrige, anorthotype) System. Die 3 ungleich grossen Axen sind alle gegen einander geneigt, Fig. 26. Die einfachste Form ist die triklinometrische Pyramide, Fig. 27.

Fig. 26.

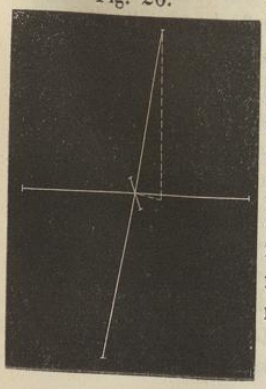
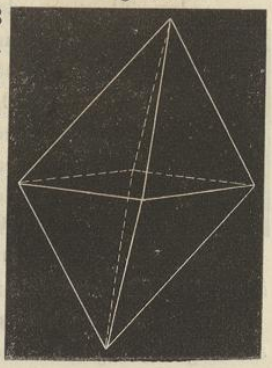


Fig. 27.

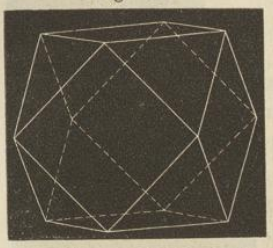


In der Natur kommen nicht nur einfache Formen, d. h. solche, bei denen alle Flächen nach demselben Gesetze gelegt sind, vor, sondern noch häufiger Combinationen, d. h. Verbindungen mehrerer einfachen Formen desselben Systems.

Denkt man sich zwei einfache Formen so in einander geschoben, dass ihre Axen in einander fallen und die eine die andere nicht ganz umschliesst, so ist der beiden gemeinschaftliche Raum die Combination beider.

So bilden ein Octaëder und ein Würfel, dessen Axen halb so gross sind als die des Octaëders, den sogenannten Mittelkrystall, Fig. 28. Eine solche Combination hat so vielerlei Flächen, als einfache Formen verbunden sind. Denkt man sich bei dem Mittelkrystalle die Dreiecke vergrössert, so bilden sie das Octaëder; die vergrösserten Quadrate schliessen den Würfel ein.

Fig. 28.



Wenn ein Krystall von so vielen Flächen begränzt ist, als man nach demselben Gesetze legen kann, so nennt man ihn holoëdrisch (vollzählig ausgebildet).

Es kommen aber auch hemiëdrische (halbzählig ausgebildete) Formen vor, bei welchen in regelmässiger Abwechslung nur die Hälfte der Flächen vorhanden ist. So entsteht aus dem Octaëder, wenn man diejenigen 4 Dreiecke, welche sich nur mit den Ecken berühren, bis zum Verschwinden der übrigen 4 ausdehnt, das Tetraëder (Vierflächner), Fig. 29, die sogenannte Hemiëdrie des Octaëders. Aus der hexagonalen Pyramide entsteht durch Ausdehnung der 6 auf gleiche Weise abwechselnden Dreiecke das Rhomboëder, Fig. 30, in welcher Form der Kalkspath stets vorkommt.

Fig. 29.

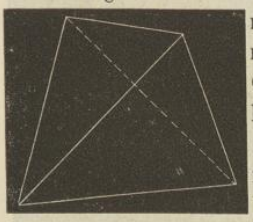
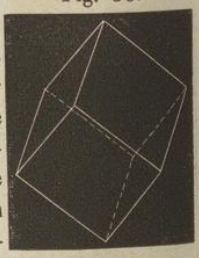


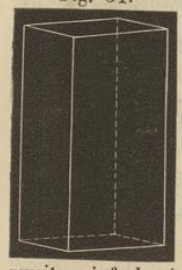
Fig. 30.



Wenn man nach einem gegebenen Gesetze so viele Flächen, als möglich, legt, so können diese, nur nicht in dem regulären

System, möglicherweise dennoch keine geschlossene, sondern nur eine ungeschlossene Form liefern. Betrachten wir dieses an einem Beispiele aus dem quadratischen Systeme. Sollen die Flächen, welche die beiden horizontalen Axen in gleichen endlichen Abständen schneiden, die aufrechte Axe in einem unendlichen Abstande treffen, d. h. mit ihr parallel sein, so können nach diesem Gesetze nur vier Flächen gelegt werden, welche ein nicht geschlossenes aufrechtes Prisma von quadratischer Basis bilden, Fig. 31. Soll diese Form geschlossen werden, so kann es nur durch eine zweite einfache Form geschehen, mit der sie in Combination tritt; z. B. durch eine doppelte quadratische Pyramide, welche das Prisma auf jeder Seite durch eine aufgesetzte kleine Pyramide schliesst. Es kann aber auch durch eine zweite einfache ungeschlossene Form geschehen, nämlich durch Flächen, welche die aufrechte Axe in einem endlichen, die 2 horizontalen in einem unendlichen Abstande schneiden. Solcher Flächen kann man nur zwei legen, oben und unten an die aufrechte Axe eine, und diese bilden für sich wieder eine vollständige einfache, aber noch weniger geschlossene Form als das Prisma. Man nennt sie die Endflächen. Diese beiden einfachen Formen in Combination geben ein gerades quadratisches, geschlossenes Prisma.

Fig. 31.



Endflächen können nur an den Enden einer solchen Axe vorkommen, welche von den übrigen verschieden ist; mit letzteren sind sie dann parallel. Bei den klinometrischen Systemen stehen dieselben, ausser einem Falle, nicht senkrecht, sondern schief gegen die Axen, welche sie durchschneiden.

Fig. 32.

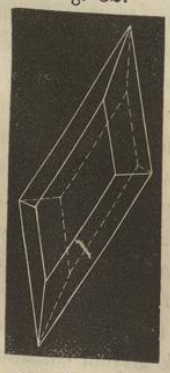


Fig. 32 stellt eine Form des monoklinometrischen Systems vor, bei welcher die Ecken vorn und hinten durch Endflächen abgestumpft sind.

Die Krystallform der Körper ist bedingt durch die Grösse, Anzahl uud Lagerungsverhältnisse der Atome oder Molecüle, und

nicht durch ihre chemische Natur. Sie hängt somit von der Cohäsion und Adhäsion ab und nicht von der Affinität.

Deshalb krystallisiren einige Körper in zwei verschiedenen Systemen (Dimorphie), z. B. Schwefel, kohlensaurer Kalk etc., und andere chemisch ganz verschiedene Körper in der nämlichen Gestalt (Isomorphie).

So krystallisiren viele Metalle in der Form des Würfels. Die Krystallform der arsenigen Säure und des Antimonoxyds, desgleichen der Thonerde und des Chromoxyds, ist dieselbe etc.

Isomorphe Körper können sich ferner in den Verbindungen ersetzen ohne Aenderung der Krystallform, nur müssen die Atome der Molecüle gleich gross sein. Ist die Grösse nicht gleich, sondern nur annähernd, so treten kleine Differenzen in den Winkelverhältnissen auf.

Die Entdeckung der Isomorphie, durch *Mitscherlich*, war die folgenreichste für die Entwickelung der Chemie.

Die Atome der beiden Metalle Kobalt und Nickel sind gleich gross, isomorph und desgleichen ihre Verbindungen; z. B. die Molecüle schwefelsaures Nickeloxydul ($\dot{N}i\dddot{S} + 7\,HO$) und schwefelsaures Kobaltoxydul ($\dot{C}o\dddot{S} + 7\,HO$) bestehen aus derselben Anzahl von Atomen, nämlich 20; da die Metalle isomorph sind, so kann ein Krystall verschiedene Mengen beider Metalle enthalten mit Beibehaltung seiner Form. Soweit sich in ihm Molecüle von schwefelsaurem Nickeloxydul oder von schwefelsaurem Kobaltoxydul unter sich berühren, wirkt die Cohäsion, soweit dieses zwischen den Molecülen beider Salze und diesen und den Molecülen des Krystallwassers stattfindet, die Adhäsion. Werden solche Krystalle gelöst und dann wieder krystallisirt, so treten merkwürdige Beziehungen der Adhäsion zwischen den beiden Salzen und dem Wasser ein. Das schwefelsaure Nickeloxydul ist löslicher (hat grössere Adhäsion) in Wasser (1 Theil in 3 Theilen kaltem Wasser), deshalb bilden sich zuerst Krystalle, welche reicher sind an schwefelsaurem Kobaltoxydul, und später solche, welche mehr schwefelsaures Nickeloxydul enthalten. Eine vollständige Trennung kann aber auf diesem Wege nicht bewirkt werden, sondern nur die Menge des einen Salzes in den

Krystallen der andern auf ein Minimum herabgebracht, somit Krystalle von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Minima von schwefelsaurem Kobaltoxydul und Krystalle von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit Minima von schwefelsaurem Nickeloxydul erhalten werden. Diese Minima sind das Resultirende der Stärke der Adhäsion einerseits der beiden Salze unter sich, und andererseits dieser zum Wasser.

Derartige Vertretungen isomorpher Substanzen kommen in der Mineralwelt sehr häufig vor, so ist z. B. der Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul) = FeO, CO^2. Das Eisen kann aber durch verschiedene Substanzen vertreten werden ohne Aenderung der Form. So durch Calcium, Magnium und Mangan. Man schreibt daher die Formel des Spatheisensteins

$$\left.\begin{matrix}Fe\\Ca\\Mg\\Mn\end{matrix}\right\}O, CO^2.$$

Da nun die Atome von Eisen, Calcium, Magnium und Mangan nicht gleich, sondern nur annähernd gross sind, so zeigt auch der Spatheisenstein, je nachdem er von dem einen oder andern Metall mehr oder weniger enthält, kleine Verschiedenheiten in den Winkeln.

Ausser dieser Isomorphie gibt es nun noch eine andere, die man polymere nennt und die nicht minder wichtig ist. Diese bezieht sich auf die Bildung des Molecüls; es ist die Substituirung eines Atoms durch ein Molecül.

Gewöhnlicher Alaun enthält die Bestandtheile von schwefelsaurem Kali, schwefelsaurer Thonerde und 24 Molecülen Wasser,

$$\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\cancel{Al}}\dddot{S}^3 + 24\,HO.$$

Nun kann aber das Aluminium durch Chrom, Eisen oder Mangan ersetzt werden ohne Aenderung der Form,

$$\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\cancel{Fe}}\dddot{S}^3 + 24\,HO$$

$$\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\cancel{Cr}}\dddot{S}^3 + 24\,HO$$

$$\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\cancel{Mn}}\dddot{S}^3 + 24\,HO,$$

Nach dem oben Geäusserten hat dieses nichts Auffallendes, da die

Grösse der Atome nahezu die gleiche ist und die Atomenzahl dieselbe bleibt.

Das Atom Kalium kann aber ebenfalls ersetzt werden durch einen Körper, welcher Ammonium heisst, und dessen Molecül aus 1 Atom Stickstoff und 4 Atomen Wasserstoff besteht

$$\dot{N}H^4, \dddot{S} + \dddot{Al}\dddot{S}^3 + 24\,HO \text{ (Ammoniakalaun).}$$

Es findet hier somit eine Substitution von 1 Atom durch 5 Atome statt und zwar ebenfalls ohne Aenderung der Form. Legt man einen Krystall von Kalialaun in eine Lösung von Ammoniakalaun, so vergrössert er sich, wie er sich in einer Lösung von Kalialaun vergrössern würde. Es muss daher angenommen werden, dass, indem diese 5 Atome in der gemeinschaftlichen Sphäre des Alaunmolecüls sich lagern und das Kalium substituiren, keine oder eine sehr unbedeutende Aenderung in der Grösse des Molecüls eintritt.

Die Formel des Alauns kann daher in folgender Weise geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} K \\ Na \\ NH^4 \end{matrix}\right\} O,\ SO^3 + \left.\begin{matrix} Al^2 \\ Fe^2 \\ Mn^2 \\ Cr^2 \end{matrix}\right\} O^3,\ 3\,SO^3 + 24\,HO.$$

Körper, die nicht krystallisiren, keine Theilbarkeit und einen muscheligen Bruch besitzen, heissen amorphe (gestaltlose). Sehr viele Körper sind im krystallisirten und amorphen Zustand bekannt, z. B. Schwefel, Zucker etc.

Manche Eigenschaften ändern sich, je nachdem der Körper im krystallinischen oder amorphen Zustand sich befindet, so:

a) in Bezug auf das specifische Gewicht, z. B. krystallinische Arsensäure hat ein specifisches Gewicht von 3,699, die amorphe eines von 3,788;

b) in Bezug auf Löslichkeit, z. B. krystallinischer Schwefel oder Phosphor lösen sich mit Leichtigkeit im Schwefelkohlenstoff, im amorphen Zustande sind sie darin vollständig unlöslich;

c) in Bezug auf den Schmelzpunkt; krystallinischer Phosphor schmilzt bei 44°, der amorphe erst bei 250; krystallisirter Zucker bei 160°, amorpher bei 90°;

d) in Beziehung der Verwandtschaft zu andern Körpern; so verbindet sich krystallinischer Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft, amorpher erst bei 200°; krystallinischer Phosphor verbindet sich mit Schwefel bei'm gelinden Erwärmen unter Explosion, amorpher erst bei seinem Schmelzpunkt und sehr allmählig.

SPECIELLER THEIL.

I. Metalloïde.

Man theilt die Elemente ein in:

I. Metalloïde und

II. Metalle.

Zu den ersteren rechnet man 14 Elemente: 1) Sauerstoff, 2) Wasserstoff, 3) Stickstoff, 4) Kohlenstoff, 5) Schwefel, 6) Selen, 7) Tellur, 8) Phosphor, 9) Chlor, 10) Brom, 11) Jod, 12) Fluor, 13) Bor, 14) Kiesel.

Eine genaue Markationslinie ist übrigens zwischen Metalloïden und Metallen nicht zu ziehen, obgleich erstere unter sich (mit Ausnahme etwa des Wassers) nur electro-negative Verbindungen bilden. Die frühere Annahme, dass den Metalloïden der metallische Glanz abgehe, hat keine Gültigkeit, denn Jod und Selen, auch der Kohlenstoff (als Graphit und Hochofengraphit), zeigen Metallglanz. Dasselbe gilt auch in Bezug auf letzteren rücksichtlich der Leitungsfähigkeit für Wärme und Electrizität, welche den übrigen abgeht.

Sauerstoff,

O (Oxygenium, Oxygène) (At. = 8).

Der Sauerstoff wurde 1774 von *Priestley*, 1775 von *Scheele* entdeckt; von *Lavoisier* seiner Natur nach erkannt und von ihm auch so benannt.

Der Sauerstoff bildet den fünften Theil der atmosphärischen Luft, er macht einen Bestandtheil des Wassers, der Gesteine und der meisten organischen Körper aus.

Darstellung. Obgleich das Sauerstoffgas so allgemein verbreitet ist, so ist doch die Anzahl von Körpern, welche zu seiner Darstellung benutzt werden können, sehr klein.

Einige Körper geben ihren Sauerstoff durch blosses Erwärmen ganz oder zum Theil ab.

1) Körper, welche bei'm Glühen ihr sämmtliches Sauerstoffgas abgeben:

a) Die Oxyde der edeln Metalle. Quecksilberoxyd namentlich kann zu diesem Versuche benutzt werden. Fig. 33. *a* ist eine kleine Retorte, in der sich Quecksilberoxyd befindet, *b* eine luftdicht angefügte Vorlage, *c* die Gasentbindungsröhre, *d* eine kleine pneumatische Wanne, *e* ein Glascylinder zum Sammeln des Gases.

Durch das Erwärmen des Quecksilberoxyds wird es zunächst schwarz, bei höherer Temperatur zerfällt es in Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber. Das Sauerstoffgas sammelt sich im Cylinder, das Quecksilber verdichtet sich im Hals der Retorte zu Tropfen und läuft in der Vorlage zusammen.

b) Das chlorsaure Kali ($KO, ClO^5 = KCl + 6O$) (siehe S. 18). Hierzu bedient man sich einer einfachen Vorrichtung, Fig. 34., welche aus einer Retorte und einer luftdicht angefügten Entbindungsröhre besteht. Beim Erwärmen schmilzt das chlorsaure Kali zuerst, beginnt dann sich zu zersetzen und gibt stürmisch seinen Sauerstoff ab.

Viel leichter und gleichmässiger wird die Gasentwickelung, wenn man das chlorsaure Kali mit dem gleichen Gewichte Braunstein, Kupferoxyd oder Sand mengt. Die Gasentwickelung wird in diesen Fällen erleichtert durch die grössere Vertheilung des chlorsauren Kali's. Die zugesetzten Körper nehmen für sich an der Zersetzung keinen Antheil. Bei Anwendung grösserer Mengen ist indessen die Anwendung von Braunstein nicht anzurathen, indem bisweilen Explosionen eintreten.

Das Aufsammeln von grösseren Quantitäten von Gasen geschieht entweder in grossen Glocken, welche in einer grossen im Experimentirtisch angebrachten pneumatischen Wanne, Fig. 34. *A*, stehen; oder man bedient sich des sogenannten *Pepys*'schen Gasometers, Fig. 35. Er besteht aus 2 übereinandergefügten cylinderförmigen Gefässen von Kupfer, *A* und *B*. Der erstere ist oben offen.

Beide communiciren durch zwei mit Hähnen versehene Röhren *a* und *b*. Die Röhre *a* beginnt am Boden des oberen und geht bis fast an den Boden des unteren Cylinders hinab, *b* beginnt am Boden des oberen Cylinders und endigt an der Decke des unteren. Ferner befindet sich am unteren Cylinder die mit Hähnen versehene Ausströmungsröhre *c*, die Glasröhre *f g* und endlich die mit einer Schraube versehene Oeffnung *d*.

Sind alle Hähne geöffnet und giesst man Wasser in den oberen Cylinder, so rinnt dieses durch die Röhre *a* und *b* in den unteren. Die in demselben befindliche atmosphärische Luft entweicht durch *c*. Sobald das Wasser im Gasometer das Niveau dieser Röhre erreicht hat, fliesst es durch dieselbe aus; man schliesst den Hahn und die im Gasometer befindliche Luft muss nun durch *b* entweichen. Wenn der Gasometer mit Wasser gefüllt ist, schliesst man alle Hähne, öffnet die Schraube bei *d*, und leitet durch die Oeffnung mittelst einer Gasentbindungsröhre das Gas in den Gasometer. Indem dasselbe in ihm aufsteigt, verdrängt es das Wasser, das durch *d* abfliesst. Den Grad der Füllung des Gasometers kann man in der Glasröhre *f*, welche mit dem oberen und unteren Theile des unteren Cylinders communicirt, erkennen. Zur Benützung des Gases öffnet man den Hahn der Röhre *a*, wodurch das in *B* befindliche Wasser das im Gasometer enthaltene Gas gegen den Deckel drückt. Oeffnet man nun den Hahn der Röhre *c*, so strömt das Gas aus und kann benutzt werden, oder aber man öffnet den Hahn bei *b*, stülpt eine mit Wasser gefüllte Glocke darüber und sammelt das Gas darin auf.

2) Körper, die durch Glühen nur einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben:

Manganhyperoxyd (Braunstein). Dasselbe gibt den dritten Theil des in ihm enthaltenen Sauerstoffes ab; als Rückstand bleibt Manganoxyduloxyd ($3\ Mn\ O^2 = Mn^3\ O^4 + O^2$). Das Glühen muss in eisernen Retorten oder in einem Flintenlaufe stattfinden.

Ferner kann Sauerstoffgas dargestellt werden durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf einzelne sehr sauerstoffreiche Metalloxyde, wobei schwefelsaure Salze gebildet werden:

1) Durch Erwärmen von Schwefelsäure mit Braunstein. Die Hälfte des vorhandenen Sauerstoffgases wird entwickelt, schwefel-

saures Manganoxydul gebildet und das Wasser der Schwefelsäure abgeschieden ($HO, SO^3 + MnO^2 = MnO, SO^3 + HO + O$).

2) Durch Erhitzen von Schwefelsäure mit doppelt chromsaurem Kali. $^3/_7$ des in letzterem vorhandenen Sauerstoffes werden erhalten ($4\,\dot{H}\dddot{S} + K\dot{C}r^2 = 4\,\dot{H} + K\dddot{S} + \dddot{Cr}S^3 + O^3$).

Endlich sind noch folgende Darstellungsweisen des Sauerstoffgases zu erwähnen, welche zwar zur Gewinnung desselben nicht benutzt werden, doch aber von allgemeinem Interesse und hoher Wichtigkeit sind. Hierher gehört einestheils die Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom, wobei das Sauerstoffgas am electro-positiven Pol auftritt, anderntheils die Zersetzung der im Wasser gelösten Kohlensäure durch grüne Pflanzentheile unter der Mitwirkung des Lichts, wobei der Sauerstoff frei wird.

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses, geschmackloses, permanentes, etwas in Wasser lösliches Gas (1 Liter Wasser löst 46 C.C. auf, oder 1 Kilogramm Wasser 0,44 Gramme Sauerstoff). Spec. Gew. = 1,1093 (1 Liter wiegt 1,441 Gramme). Seine ausgezeichnetste Eigenschaft ist, dass er die Verbrennung der Körper mit grosser Lebhaftigkeit unterhält und den Athmungsprocess der Thiere bedingt.

Wasserstoff,

H. (Hydrogenium, Hydrogène) (At. = 1).

Der von *Cavendish* 1766 zuerst von anderen brennbaren Gasarten unterschiedene Wasserstoff kommt ausser den Fumarolen Islands nicht frei vor, ist aber Bestandtheil des Wassers und, mit ganz wenigen Ausnahmen, aller organischen Verbindungen.

Seine Darstellung geschieht immer durch Zersetzung des Wassers oder der Wasserstoffsäuren in folgender Weise:

1) Durch Zersetzung von Wasser mittelst des galvanischen Stroms (siehe S. 65). Das Wasserstoffgas scheidet sich am electro-negativen Pol aus. Das erhaltene Gas ist chemisch rein.

2) Durch Zersetzung des Wassers mittelst Natriums (siehe S. 22).

3) Durch Zersetzung von Wasserdampf durch glühendes Eisen. Zu diesem Zwecke bringt man spiralförmig gewundenen

Eisendraht in eine Röhre *a*, Fig. 36, von schwerschmelzbarem Glase, umwickelt diese noch mit Kupferblech und erhitzt sie in einem Röhrenofen *b* zum starken Glühen.

An der einen Seite der zum Ofen herausragenden Röhre ist ein kleiner gläserner Kolben *c* luftdicht angefügt, in dem sich etwas Wasser befindet; an die andere Mündung befestigt man die Gasentbindungsröhre *d*, welche in die pneumatische Wanne oder in den Gasometer geleitet wird. Sobald die Röhre glüht, erhitzt man das Wasser in dem Kolben mit einer Lampe zum Kochen; der entwickelte Wasserdampf streicht alsdann über das glühende Eisen, wird durch dasselbe zersetzt, der Sauerstoff tritt an das Eisen und der Wasserstoff wird frei ($HO + Fe = FeO + H$).

4) Durch Zersetzung des in dem Schwefelsäuremolecül enthaltenen Wassers (Hydratwassers) durch Eisen oder Zink (Substitution des Wasserstoffs im Schwefelsäuremolecül) ($HO, SO^3 + Zn = ZnO, SO^3 + H$). Hierzu bedient man sich einer zweihalsigen Flasche, Fig. 37. In die eine Oeffnung befestigt man eine Trichterröhre, in die zweite eine Gasentbindungsröhre; oder man kann sich auch einer gewöhnlichen Wasserflasche mit etwas weitem Halse bedienen, in welchen ein für die Aufnahme der Trichterröhre und der Gasentbindungsröhre durchbohrter Kork luftdicht eingepasst wird, Fig. 38. In die Flasche bringt man Zink und giesst verdünnte Schwefelsäure durch die Trichterröhre.

5) Durch Zersetzung der Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) (Substitution des Wasserstoffes im Salzsäuremolecül) durch Zink oder Eisen ($HCl + Zn = ZnCl + H$).

Endlich liefern auch stickstofffreie organische Körper beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat (HO, KO) Wasserstoffgas.

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses, geschmackloses, permanentes, im Wasser nicht lösliches Gas von 0,0693 spec. Gew. Ein Liter Wasserstoffgas wiegt nur 0,0901 Grm. und ist somit unter den bis jetzt bekannten Körpern der leichteste. Füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, hält ihn beim Herausnehmen aus der pneumatischen Wanne mit der Mündung abwärts, und bewegt diese unter der nach unten gerichteten Oeffnung eines zweiten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinders aufwärts, Fig. 39, so füllt sich letzterer mit Wasserstoffgas, welches an seiner Entzündbarkeit erkannt werden kann.

Mit Wasserstoffgas gefüllte Seifenblasen steigen in der Luft in die Höhe; auch kann man dasselbe zum Füllen von Luftballons anwenden. Es unterhält das Verbrennen der Körper nicht, ist aber selbst brennbar und brennt unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung mit wenig leuchtender Flamme. Das Produkt der Verbrennung ist Wasser. Dass Körper in Wasserstoffgas nicht brennen, kann man zeigen, wenn man ein brennendes, an einem Draht befestigtes Licht in einen mit der Mündung abwärts gekehrten, mit Wasserstoffgas gefüllten Cylinder bringt, Fig. 40. Das Wasserstoffgas entzündet sich hierbei und brennt an der Mündung des Cylinders, das Licht aber erlischt.

Die Entzündung des Wasserstoffgases kann bewirkt werden durch einen brennenden Körper, durch einen electrischen Funken und durch fein vertheiltes Platin (siehe S. 8). Mengt man Wasserstoffgas mit atmosphärischer Luft und zündet das Gemenge an, so brennt es mit Explosion ab.

Zündet man, nachdem alle atmosphärische Luft verdrängt worden ist, das aus einer feinen Mündung ausströmende Wasserstoffgas an (*lumen philosophicum*) und hält über die Flamme eine Glasröhre, Fig. 41, so entsteht dadurch ein Ton (chemische Harmonika), weil durch den in die enge Röhre nur in kleinen Mengen zutretenden Sauerstoff der Luft die Vebrennung des Gases aus kleinen, sich schnell folgenden Explosionen besteht. Bedeutend heftiger wird die Explosion, wenn man das Wasserstoffgas, statt mit atmosphärischer Luft, mit Sauerstoffgas mengt (Knallgas), und zwar am heftigsten bei Anwendung von electrolytisch dargestelltem Wasserstoffgas und genauem Einhalten des Verhältnisses von 1 Raumtheil Sauerstoffgas auf 2 Raumtheile Wasserstoffgas.

Die hierbei auftretende Wärme ist die intensivste, welche hervorgebracht werden kann (siehe Kapitel von der Verbrennung).

Stickstoff,

N. (Nitrogenium, Nitrogène, Azote) (At. = 14).

Von *Scheele* und *Lavoisier* als Bestandtheil der atmosphärischen Luft nachgewiesen, und von letzterem *Azot* genannt (daher mit *Az* bezeichnet und diese Bezeichnung von einem grossen Theil der französischen Chemiker noch jetzt gebraucht). *Chaptal*

nannte ihn *Nitrogène*, weil er ein Bestandtheil der Salpetersäure ist.

Vorkommen. Frei in der atmosphärischen Luft, Bestandtheil des Ammoniaks, des Salpeters und vieler sehr wichtigen organischen Verbindungen, namentlich der sogenannten eiweissartigen.

Darstellung. 1) Aus der atmosphärischen Luft. Entfernt man den Sauerstoff aus einem gegebenen Volumen atmosphärischer Luft durch Verbindung desselben mit einem passenden Körper, so bleibt das Stickgas zurück, welches dem Raum nach $^4/_5$ der atmosphärischen Luft beträgt.

Lässt man z. B. ein bestimmtes Luftvolumen mit feuchtem Phosphor einige Zeit in Berührung, so bildet sich phosphorige Säure ($P + 3\ O$ aus der Luft $= P\ O^3$), welche sich im Wasser löst, und das Stickgas bleibt zurück.

Rascher bewirkt man die Abscheidung, wenn auf ein kleines, auf einem Korke befestigtes Schälchen, welches in einer pneumatischen Wanne schwimmt, ein Stückchen Phosphor gebracht, sodann angezündet und eine Glasglocke darüber gestülpt wird. Der Phosphor brennt unter Bildung weisser Dämpfe auf Kosten des in der Glocke enthaltenen Sauerstoffs und erlischt, wenn dieser verzehrt ist; die entstandene Phosphorsäure wird vom Wasser gelöst, wodurch die Glocke sich nach und nach klärt und das Stickgas zurückbleibt. (Siehe Fig. 42.)

2) Durch Zersetzung von Ammoniak durch Chlor. Das Chlor verbindet sich hiebei mit dem Wasserstoffe zu Chlorwasserstoffsäure, diese mit überschüssigem Ammoniak zu Salmiak, und der Stickstoff des Ammoniaks wird abgeschieden.

1 Mol. Ammoniak	$= N H^3$	$\left\{ \begin{array}{l} N \\ H^3 \end{array} \right.$	1 At. N.
3 Mol. Ammoniak .	$= 3\ N H^3$	$3\ N H^3$	3 Mol.
3 At. Chlor . . .	$= 3\ Cl$	$3\ H Cl$	Salmiak.

Es lässt sich hierzu der Apparat Fig. 43 verwenden.

In dem Kolben *a* wird Chlorgas entwickelt (siehe S. 63), in der zweihalsigen Flasche *b* befindet sich Ammoniak; durch den einen Tubulus derselben geht die Röhre des Kolbens *a* unter die Flüssigkeit, durch den zweiten die Gasentbindungsröhre *c* und

diese in die pneumatische Wanne. Ist die Ammoniakflüssigkeit concentrirt, so geschieht die Zersetzung unter kleinen gefahrlosen Explosionen. Doch hat man darauf zu sehen, dass überschüssiges Ammoniak vorhanden sei, sonst bildet sich der höchst gefährliche Chlorstickstoff (siehe diesen).

3) Durch Verbrennung eines stickstoffhaltigen Körpers (siehe organische Elementaranalyse).

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses, geschmackloses, permanentes Gas; spec. Gew. = 0,9706 (1 Liter wiegt 1,2609 Grm.); sehr wenig löslich in Wasser (1 Liter löst nur 25 C.C. Stickgas). Das Stickgas unterhält das Verbrennen der Körper nicht, brennende Körper erlöschen darin; ebensowenig unterhält es die Respiration der Thiere, welche darin ersticken (daher Stickgas oder Azot genannt).

Es gehen demselben somit alle markanteren Eigenschaften ab; auch zeigt dasselbe eine merkwürdige Indifferenz, sobald es isolirt ist.

Kohlenstoff,

C. (Carbonium, Carbone) (At. = 6).

Derselbe kommt als Diamant und Graphit auf der Erdoberfläche vor; ausserdem bildet er einen Bestandtheil der Kohlensäure, des Kohlenoxyds, gewisser Kohlenwasserstoffe und aller organischen Verbindungen.

1) Den Diamant findet man im Schuttlande Ostindiens, Brasiliens, Borneos und am Ural, in regulären Octaëdern krystallisirt, häufig mit etwas convexen Krystallflächen (auf welcher Eigenschaft die Anwendbarkeit des Diamants zum Glasschneiden beruht). Er ist farblos (doch kommen auch gelbe, blaue, rothe, ja selbst schwarz gefärbte Steine vor), von bedeutendem Lichtbrechungsvermögen (Anwendung als Schmucksteine). Spec. Gew. = 3,50 — 3,55. Der Diamant ist der härteste Körper, er ritzt folglich alle anderen und kann daher nur mit seinem eigenen Pulver geschliffen werden.

Er ist Nichtleiter der Electrizität und der Wärme. Bei Abschluss der Luft erhitzt zeigt er sich vollkommen unveränderlich, weder schmelzbar, noch flüchtig; an der Luft erhitzt entzündet

er sich und verbrennt zu Kohlensäure. Bringt man einen Diamant zwischen die beiden Kohlenspitzen einer starken Batterie, so glüht er unter sehr intensiver Lichtentwicklung und zeigt nach dem Wiedererkalten ein ganz verändertes Ansehen: er hat metallischen Glanz angenommen und gleicht gewissen Sorten von Coaks.

Die Grösse der Diamanten wird nach Karaten (72 Karat = 1 preuss. Loth, 1 Karat = 4 Grän = 0,205 Gramme) angegeben. Bekanntere grössere Diamanten sind:

a) der des Raja's von Matun auf Borneo . . .	300	Karat
b) der der Königin von England (*Koh-i-noor*) .	279	„
c) der des Kaisers von Russland (im Scepter) .	193	„
d) der gelbe des Kaisers von Oesterreich . .	139	„
e) der des Kaisers der Franzosen (*le Regent* genannt, gilt für den schönsten)	137	„
f) der blaue Diamant des Parlamentsmitglieds Hope auf der Industrieausstellung in London 1851	44½	„

2) Graphit, Wasserblei oder Reissblei, kommt im Urgebirg oder Uebergangsgebirg an manchen Orten unserer Erdoberfläche, höchst selten krystallisirt (in sechsseitigen Tafeln), meist in abgerundeten Massen vor. Bekanntere Fundorte sind: Borrowdale (dient zu vorzüglichen Bleistiften), Passau, Yps (dient ebenfalls zu Bleistiften und mit Thon gemengt zu den bekannten passauer oder ypser Tiegeln).

Aus dem geschmolzenen Gusseisen scheidet sich mitunter Kohle in Form des Graphits aus in Krystallen, welche dem hexagonalen Systeme angehören (Hochofengraphit). Der Graphit ist undurchsichtig, hat ein metallglänzendes, graues Ansehen und ist so weich, dass er auf Papier gerieben abfärbt. (Der Hochofengraphit ist härter.)

Sein specifisches Gewicht ist = 1,80 — 2,09. Er leitet die Wärme und Electrizität (Anwendung des Graphits zur Herstellung einer leitenden Fläche in der Galvanoplastik) und ist vollständig unschmelzbar. An der Luft erhitzt entzündet er sich und verbrennt wie der Diamant zu Kohlensäure. Der meiste Graphit lässt hiebei einen Aschenrückstand, welcher jedoch nur von Beimengung anderer Substanzen herrührt.

Die Erscheinung, dass dieselben Körper, wie hier Diamant

und Graphit, mit so abweichenden physikalischen Eigenschaften vorkommen können, nennt man Allotropie (von ἀλλότροπος, ungleich beschaffen).

Der Kohlenstoff lässt sich aus vielen organischen Körpern darstellen, und wird hierbei in verschiedenen Formen mit manchen abweichenden Eigenschaften erhalten. In den folgenden kommen aber alle überein: graue bis schwarze Farbe, nicht krystallisirt (mit Ausnahme des Hochofengraphits), unschmelzbar, nicht flüchtig *), an der Luft erhitzt zu Kohlensäure verbrennend, in keinem Medium löslich, ausser im Gusseisen. Die verschiedenen Kohlenarten werden dadurch erhalten, dass man in einem geschlossenen Raume, etwa in einer Retorte, die Wärme auf gewisse organische Körper einwirken lässt (siehe trockene Destillation); diesen Process nennt man Verkohlung. Je nachdem der organische Körper vor der Verkohlung schmilzt oder nicht, ist das äussere Ansehen der erhaltenen Kohle verschieden; im ersteren Falle bildet sie eine dichte, glänzende, blasige Masse, wie z. B. die Kohle aus Zucker, Gummi u. s. w., im anderen Falle behält sie die äussere Form des angewandten organischen Körpers bei, z. B. Holz-, Knochenkohle.

Die auf der Erdoberfläche vorkommenden Ueberreste pflanzlicher Organismen früherer Perioden, welche je nach ihrem Alter Anthracit, Steinkohle, Braunkohle etc. genannt werden, sind keine reine Kohle, sondern nähern sich in ihrer Zusammensetzung dem Holze, denn sie enthalten noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, nebst anderen, unverbrennlichen Körpern. Unterwirft man dieselben daher der trockenen Destillation, so erleiden sie eine ähnliche Zersetzung wie Holz und es bleibt eine Kohle zurück, welche aus Steinkohle erzeugt den Namen Coaks führt.

Die Kohle condensirt auf ihrer Oberfläche die Gase und zwar um so mehr, je feiner zertheilt und poröser dieselbe ist und je coërcibler die angewandten Gase sind; besonders zeichnet

---

*) Nur in einem sehr starken Strome im luftleeren Raume zwischen zwei Kohlenspitzen findet eine Verflüchtigung der Kohle statt; unter gewissen Umständen hat *Despretz* an einer auf electrolytischem Wege abgeschiedenen Kohle das Auftreten von Octaëderfragmenten und eine dem Diamant sich nähernde Härte beobachtet.

sich die Holzkohle durch diese Eigenschaft aus. So absorbirt namentlich 1 Kubikzoll Buchsbaumkohle:

Ammoniakgas . . .	= 90	K.Z.
Schwefelwasserstoff .	= 85	„
Kohlensäure	= 35	„
Sauerstoffgas . . .	= 9	„
Stickgas	= 7	„
Wasserstoffgas . . .	= 1,5	„

Desgleichen zeigt die Kohle eine merkliche Anziehung gegen einzelne in Lösung befindliche, namentlich organische Substanzen. In dieser Beziehung steht die thierische Kohle, besonders die Knochenkohle, obenan. Diese letztere ist ein Gemenge von phosphorsaurem Kalk und sehr fein zertheilter Kohle. Bringt man durch Indigschwefelsäure dunkelblau gefärbtes Wasser mit Knochenkohle in Berührung und filtrirt nach einiger Zeit, so läuft die Flüssigkeit farblos durch, indem der Farbstoff an der Kohle durch Adhäsion haftet und mit dieser auf dem Filtrum zurück bleibt. In ähnlicher Weise lässt sich auch rother Wein von seinem Farbstoffe befreien oder gefärbte Zuckerlösung entfärben. Ebenso kann Wasser, welches durch aufgelöste faulende organische Substanzen ungeniessbar geworden ist, mittelst Filtration durch Kohle gereinigt werden. Fässer, welche zur Aufnahme von Trinkwasser auf weiten Seereisen dienen sollen, werden auf der innern Seite verkohlt und dadurch die Ausfällung der faulenden organischen Substanzen bis zu einem gewissen Grad bewirkt.

Die verschiedenen Kohlenarten zeigen je nach ihrer Dichte einen verschiedenen Grad der Verbrennlichkeit; so können Coaks und Anthracit nur unter Mitwirkung eines Gebläses verbrannt werden, der Diamant nur in freiem Sauerstoffgas.

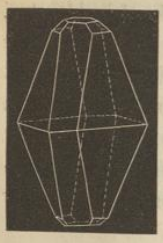
Schwefel,

S. (Sulphur, Soufre) (At. = 16).

Kommt in der Natur frei (gediegen) vor, ferner mit Metallen verbunden (Schwefelmetalle: sie führen in der Mineralogie die Namen Kiese, Glanze, Blenden), sodann als Schwefelwasserstoff, in Form von schwefelsauren Salzen (schwefelsaurer Kalk [Gyps]) und endlich auch in einzelnen organischen Verbindungen.

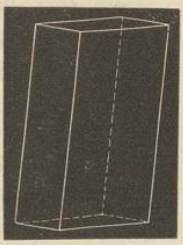
Eigenschaften. Der Schwefel ist dimorph, und zwar gehört die Krystallform des natürlich vorkommenden sowie des aus Lösungen krystallisirten dem 3ten (ein- und einaxigen, rhombischen) Krystallsysteme an, Fig. 44.

Fig. 44.



Die durch Schmelzen erhalhaltenen Krystalle entsprechen dem 5ten Krystallsysteme (dem zwei- und eingliedrigen), Fig. 45.

Fig. 45.



Der Schwefel schmilzt bei 111° zu einer bernsteingelben, klaren Flüssigkeit. Bis 160° erwärmt wird der geschmolzene Schwefel dunkler und zäher. Bei 200° ist seine Farbe beinahe schwarz und die Zähigkeit so gross, dass er selbst aus einem umgekehrten Gefässe nicht ausfliesst. Giesst man den bis etwa 160° erwärmten Schwefel in kaltes Wasser, so erhält man ihn als eine braune, weiche, elastische Masse (amorpher Schwefel); nach einiger Zeit geht er jedoch wieder in den krystallinischen Zustand über und wird hierbei gelb.

Erhitzt man ihn noch stärker, so wird der dickflüssige Schwefel wieder dünnflüssig, behält jedoch seine braune Farbe, bis er endlich bei 420° zu destilliren beginnt, wobei er einen dunkel orangerothen Dampf bildet, der ein specifisches Gewicht von 6,655 besitzt (1 Liter wiegt 8,6463 Grm.).

Lässt man geschmolzenen Schwefel in einem Tiegel theilweise erkalten, stösst dann die erstarrte Decke ein und giesst den noch flüssigen Theil aus, so findet man den Tiegel mit orangegelben, biegsamen, durchsichtigen, höchst glänzenden Krystallen ausgekleidet. Die Krystallform ist die des 5ten Systems. Nach einiger Zeit werden die Krystalle undurchsichtig, hellgelb, brüchig, wobei sich die Atome umlagern zu Krystallen des 3ten Systems.

Das specifische Gewicht ist bei den verschiedenen Formen des Schwefels verschieden und beträgt:

bei amorphem Schwefel 1,957,
bei durch Schmelzen krystallisirtem 1,962,

bei durch Auflösung krystallisirtem 2,045,
bei natürlich vorkommendem . . . 2,066.

Der krystallinische Schwefel löst sich im Schwefelkohlenstoff, der amorphe nicht; (Ursache, warum ein grosser Theil der Schwefelblumen und die Schwefelmilch in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sind) und krystallisirt daraus in der Form des natürlich vorkommenden. An der Luft bis auf 250° erwärmt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure, wobei der eigenthümliche erstickende Geruch der letzteren auftritt.

Der Schwefel besitzt eine grosse Verwandtschaft zu gewissen Metallen, so dass diese in fein zertheiltem Zustande bei gelinder Erwärmung unter Feuererscheinung mit demselben sich verbinden, z. B. fein zertheiltes Eisen und Schwefelblumen. Ein spiralförmig gewundener Kupferdraht verbrennt im Schwefelgas.

Schwefel, mit den Oxyden des Kaliums, Natriums, Calciums u. s. w. gekocht, löst sich auf, indem sich Schwefelmetalle (Schwefellebern) bilden, welche auf ein Atom Metall immer mehr als ein Atom Schwefel enthalten. Setzt man zu den Auflösungen dieser Schwefelmetalle in Wasser eine Säure, so bildet sich das der letztern entsprechende Salz, Schwefelwasserstoffgas wird frei und Schwefel fällt als Schwefelmilch nieder, z. B.:

Dreifachschwefelkalium KS^3 =	K	K Cl Chlorkalium
	S^2	2 S Schwefelmilch
	S	Schwefelwasserstoff
Chlorwasserstoffsäure HCl =	H	
	Cl	

Der Schwefel kommt im Handel in Form von Stangenschwefel, von Schwefelblumen und von Schwefelmilch vor.

Natürlich vorkommender Schwefel wird durch Destillation von der Gangart getrennt. Hierzu bedient man sich in Sicilien irdener Töpfe *a*. Fig. 46, welche in zwei Reihen in einem Ofen stehen. Die Schwefeldämpfe gelangen durch die Röhre *b* in die Vorlage *c* und der geschmolzene Schwefel fliesst in die vorgestellten mit Wasser gefüllten Gefässe *d*, in welchen er erstarrt. In Swoszowice in Galizien, wo der Schwefel in dünnen Lagen in tertiärem Kalk vorkommt, bedient man sich gusseiserner

Cylinder *a*, Fig. 47, welche mit einer Neigung nach Vornen in zwei Reihen in einem Ofen eingemauert sind. Die Füllung derselben, desgleichen die Ausleerung der Rückstände geschieht an der hinteren Oeffnung derselben, welche durch einen eisernen mit Lehm aufgekitteten Deckel geschlossen wird. Die Schwefeldämpfe gelangen durch die am vorderen Theile der Cylinder befindliche Röhre *b* in eine weitere geneigte Röhre *c*, in welcher die Schwefeldämpfe condensirt werden, von wo aus der geschmolzene Schwefel in eine im Boden der Hütte befindliche Cisterne fliesst.

Der gewonnene Rohschwefel muss, um technisch verwendbar zu sein, durch abermalige Destillation gereinigt werden, wobei folgende Vorrichtung, Fig. 48, benutzt werden kann. In dem gusseisernen Kessel *A*, welcher von dem Kamin *a* erwärmt wird, schmilzt der eingefüllte Schwefel und fliesst durch *b* in den Kessel *B*, welcher sich über dem Ofen *D* befindet. Der Zufluss kann durch den Schieber *c* regulirt werden. Das Schwefelgas gelangt in die Kammer *C*, wo es sich verdichtet. Der geschmolzene Schwefel kann bei *d* abgelassen werden. *e* ist ein Ventil, welches die erwärmte Luft aus-, nicht aber die äussere eintreten lässt.

Hierbei kann der Schwefel in Form von Schwefelblumen oder von geschmolzenem Schwefel erhalten werden. So lange nämlich die Temperatur des Raums *C* unter 111° ist, geschieht die Condensation des Schwefelgases in der Luft als fein krystallisirter Schwefel (Schwefelblumen). Lässt man daher die Temperatur nicht höher steigen, sondern unterbricht die Operation, sobald die Temperatur diesen Grad erreicht hat, so erhält man allen Schwefel in Form von Schwefelblumen. Steigt aber die Temperatur über 111°, so schmilzt der Schwefel, sammelt sich am Boden von *C* an und wird durch *d* abgelassen, in hölzerne Formen gegossen, und bildet so den Stangenschwefel.

Den ganzen Vorgang des Schmelzens und der Destillation des Schwefels kann man sehr schön studiren bei Anwendung einer kleinen gläsernen Retorte, mit daran angebrachter, etwas grosser Vorlage, Fig. 49, wobei diese die Stelle des gemauerten Raumes *C* vertritt, die Retorte die des eisernen Kessels *B*. Hier sieht man, wie der Schwefel sich zuerst in der Vorlage in Gestalt von Schwefelblumen ansammelt, nachher aber, nachdem

die Temperatur des Retortenhalses sich über 111° erhöht, der Schwefel als Flüssigkeit überdestillirt.

Schwefel kann auch aus dem in der Natur so häufig vorkommenden Schwefelkiese (Doppelschwefeleisen, $Fe S^2$) gewonnen werden, der beim Erhitzen einen Theil seines Schwefels abgibt. Die Gewinnung geschieht, indem man in eisernen oder thönenen Röhren, welche über einer Feuerung liegen, die Schwefelkiese erhitzt und die aufsteigenden Schwefeldämpfe condensirt; siehe Fig. 50, *a* Röhren zur Aufnahme des Schwefelkieses, deren weite, höher liegende Oeffnung *b* zum Einfüllen des Kieses und zum Ausziehen der Rückstände dient. Während der Operation ist dieselbe durch eine Scheibe verschlossen und mit Lehm verstrichen. Durch die engere vordere Oeffnung *c* gelangt der destillirende Schwefel in die gusseisernen, mit Wasser gefüllten Schwefelkisten *d*.

Der Schwefel hat vielfache Anwendung, namentlich aber zur Schwefelsäure- und Pulverfabrikation.

Phosphor,

P. (Phosphorus, Phosphore) (At. = 32).

Der Phosphor wurde 1669 von *Brandt* in Hamburg entdeckt. Er kommt nur verbunden mit Sauerstoff in Form von phosphorsauren Salzen, besonders als phosphorsaurer Kalk, auf unserer Erdoberfläche vor.

Darstellung. Durch Reduction von Phosphorsäure mittelst Kohle. 1 Mol. Phosphorsäure und 5 At. Kohle geben 1 At. Phosphor und 5 Mol. Kohlenoxyd ($P O^5 + C^5 = P + 5 C O$).

In der Wirklichkeit ist der Process verwickelter, indem das Hydratwasser der Phosphorsäure an der Zersetzung Antheil nimmt und sich hierbei Phosphorwasserstoffgas (siehe dieses) bildet. Die Reduction und Destillation geschehen in feuerfesten Retorten.

Eigenschaften. Ein fast farbloser, durchscheinender, fester Körper, der in der Form des 1ten Krystallsystems krystallisirt erhalten werden kann. Spec. Gew. = 1,777.

Am Lichte wird der Phosphor roth und undurchsichtig (indem er hierbei amorph wird); er schmilzt bei 44°, siedet bei 290°, wobei er einen farblosen Dampf bildet, dessen Dichtigkeit = 4,326 ist.

An der Luft raucht der Phosphor, leuchtet im Dunkeln (dieser Eigenschaft verdankt er seinen Namen: Lichtträger); in einem vollkommen sauerstofffreien Raum leuchtet der Phosphor nicht; beim Leuchten entwickelt sich ein knoblauchartiger Geruch und der Phosphor oxydirt sich zu phosphoriger Säure (PO^3). Bis 60° erwärmt, entzündet sich der Phosphor und verbrennt mit hellleuchtender Flamme, unter Ausstossung eines dicken, weissen Rauches, zu Phosphorsäure (PO^5). Der gewöhnliche Phosphor löst sich im Schwefelkohlenstoff.

Wegen seiner Leichtentzündlichkeit muss der Phosphor unter Wasser aufbewahrt und mit grosser Vorsicht behandelt werden.

Durch längere Einwirkung einer Temperatur von 250° geht der Phosphor in ein braunes Pulver oder selbst in eine braune, glänzende, dichte Masse über, indem er amorph wird. Dadurch ändern sich einige seiner Eigenschaften wesentlich: der Schmelzpunkt des amorphen Phosphors liegt bei 260°, wobei er in gewöhnlichen übergeht, ferner ist er im Schwefelkohlenstoff unlöslich und viel schwerer entzündlich.

Der Phosphor ist ein heftiges Gift.

Chlor,

Cl. (Chlorum, Chlore) (At. = 35,5).

Wurde 1774 von *Scheele* entdeckt. Kommt hauptsächlich mit Natrium verbunden, als Kochsalz, auf unserer Erdoberfläche vor.

Das Chlor bildet mit Brom, Jod und Fluor die wohlcharakterisirte Gruppe der Haloïdkörper, welchen die folgenden chemischen Eigenschaften gemeinschaftlich zukommen. Sie verbinden sich, mit Ausnahme des Fluors, von dem keine Sauerstoffverbindung besteht, in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff und bilden Sauerstoffsäuren. Mit Wasserstoffgas bildet jeder nur eine Verbindung und zwar eine Wasserstoffsäure. Mit den Metallen verbinden sie sich direkt zu Haloïdsalzen.

Nur das Chlor und Jod sollen hier näher besprochen werden.

Darstellung: Durch Zersetzung der Salzsäure mittelst Braunstein:

1) indem man Braunstein mit Chlorwasserstoffsäure in einem Gasentbindungsapparat übergiesst und erwärmt.

Die 2 At. Sauerstoff eines Mol. Braunstein verbinden sich mit den 2 At. Wasserstoff von 2 Mol. Salzsäure zu 2 Mol. Wasser. 1 At. Chlor bildet mit dem 1 At. Mangan Manganchlorür und 1 At. Chlor wird frei. Es wird folglich immer nur die Hälfte des vorhandenen Chlors als Gas gewonnen.

$$\begin{array}{lll} Mn\,O^2 & \left\{\begin{array}{l} Mn \\ O^2 \end{array}\right. & \begin{array}{l} \ldots\ldots\ldots\ldots\ Mn\,Cl \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ 2\,H\,O \end{array} \\ 2\,H\,Cl & \left\{\begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ H^2 \end{array}\right. & \begin{array}{l} \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ Cl \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \end{array}$$

2) Oder man wendet Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein an; hierbei sind 3 auf einander folgende Reactionen zu unterscheiden:

a) 1 Mol. Schwefelsäure wirkt auf 1 Mol. Chlornatrium. Es bildet sich schwefelsaures Natron und Salzsäure.

$$\begin{array}{lll} H\,O,\,S\,O^3 & \left\{\begin{array}{l} S\,O^3 \\ H \\ O \end{array}\right. & \begin{array}{l} \ldots\ldots\ldots\ S\,O^3 \\ \\ \\ \end{array} \\ Na\,Cl & \left\{\begin{array}{l} Na \\ Cl \end{array}\right. & \begin{array}{l} \ldots\ldots\ldots\ldots\ Na\,O \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ H\,Cl \end{array} \end{array} \Bigg\}\ Na\,O,\,S\,O^3$$

b) die entstandene Salzsäure wirkt auf den Braunstein, wie oben angegeben, und das Produkt der Einwirkung ist Bildung von Manganchlorür und freies Chlor;

c) die Schwefelsäure zersetzt das entstandene Manganchlorür, es bilden sich schwefelsaures Manganoxydul und wiederum Chlorwasserstoffsäure: $H\,O,\,S\,O^3 + Mn\,Cl = Mn\,O,\,S\,O^3 + H\,Cl$. Diese tritt wieder an Braunstein und die Processe wiederholen sich, bis alles Kochsalz in schwefelsaures Natron umgewandelt und diesem entsprechend das entstandene Manganchlorür in schwefelsaures Manganoxydul übergegangen ist. Somit lässt sich die ganze Reaction in der Weise ausdrücken, dass 1 Mol. Braunstein, 1 Mol. Chlornatrium und 2 Mol. Schwefelsäure bilden: 1 Mol. schwefelsaures Manganoxydul, 1 Mol. schwefelsaures Natron, 2 Mol. Wasser und 1 At. Chlor ($Mn\,O^2 + Na\,Cl + 2\,H\,O,\,S\,O^3 = Mn\,O,\,S\,O^3 + Na\,O,\,S\,O^3 + 2\,H\,O + Cl$).

Zur Darstellung des Chlors kann man sich eines Glaskolbens

bedienen, Fig. 51. *a*, in welchen der Braunstein eingefüllt wird, und durch dessen doppelt durchbohrten Kork eine gebogene Trichterröhre, zum Eingiessen der Salzsäure, und die Gasentbindungsröhre geht. Letztere kann in die pneumatische Wanne geleitet und das Gas über Wasser aufgefangen werden; oder man kann Flaschen mit Chlorgas auf die Art füllen, dass man die Gasentbindungsröhre bis auf den Boden derselben herabgehen lässt, wobei das sich entwickelnde Chlor die atmosphärische Luft verdrängt. Die Flaschen werden nachderhand durch Korke geschlossen, welche mit Wachs überzogen sind.

Eigenschaften. Grünlichgelbes Gas von eigenthümlichem, höchst erstickendem Geruche und 2,45 specifischem Gewicht (ein Liter wiegt 3,188 Grm.). Durch Zusammenpressen auf $^1/_5$ seines Raumes wird das Chlorgas zu einer gelbgrünen Flüssigkeit verdichtet. Im Wasser ist dasselbe löslich; die Lösung hat Farbe, Geruch und sonstige Eigenschaften mit dem Chlor gemein. Unter 0^0 verbindet sich das Chlor mit Wasser zu einer chemischen Verbindung Chlorhydrat ($Cl + 10\ HO$), welche sich in Krystallen ausscheidet.

Die Verwandtschaft des Chlors zu einzelnen Elementen ist sehr gross und deshalb wird dasselbe als Abscheidungsmittel vielfach angewendet. Chlor und Wasserstoff zu gleichen Raumtheilen gemengt, verbinden sich im zerstreuten Lichte allmählig, im direkten Sonnenlicht dagegen plötzlich unter Explosion zu Chlorwasserstoffsäure.

Chlorgas zerstört organische Farbstoffe (bleicht). Da diese nämlich wasserstoffhaltige Molecüle sind und das Chlor zum Wasserstoffe grosse Verwandtschaft besitzt, so wird dieser durch das Chlor entzogen und das organische Molecül zersetzt.

Chlorgas in siedendes Wasser geleitet, zersetzt dieses, es bildet sich Chlorwassersäure und freier Sauerstoff: $HO + Cl = HCl + O$.

Phosphor, Antimon, Arsen in Chlorgas gebracht, entzünden sich in demselben und es bilden sich die Chlorverbindungen dieser Elemente.

Beim Experimentiren mit Chlor ist eine gewisse Vorsicht nothwendig, denn schon in geringsten Mengen eingeathmet, reizt es zum Husten, bei längerer Einwirkung oder wenn es in grösserer

Menge in die Lunge gelangt, können bedenklichere Folgen entstehen.

Jod,

J. (Jodum, Jode) (At. = 126,9).

1811 von *Courtois* entdeckt. Kommt als Jodnatrium und Jodmagnium etc. im Meerwasser und in einzelnen Mineralwassern vor, desgleichen in der Asche der Pflanzen, namentlich der Wasser- und Strandpflanzen. Jod ist übrigens im Pflanzen- und Thierreiche verbreiteter, als man bisher glaubte.

Eigenschaften. Das Jod bildet krystallinische, dunkelgraue, stark metallisch glänzende Blättchen, deren specifisches Gewicht = 4,95 ist, schmilzt bei 107° zu einer braunschwarzen Flüssigkeit, siedet bei 180° und bildet einen veilchenblauen Dampf, von dem es seinen Namen erhielt. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur ist Jod merklich flüchtig. Der Joddampf hat einen eigenthümlichen, dem Chlor ähnlichen Geruch. In Wasser ist das Jod sehr wenig löslich, dagegen leicht löslich in Weingeist (Jodtinctur). Auf der Haut erzeugt es einen braunen, nach einiger Zeit wieder verschwindenden Fleck.

Jod in geringster Menge zu Stärkemehl gesetzt, bildet eine Verbindung von intensiv blauer Farbe, und man bedient sich deshalb des Jods zur Entdeckung des Stärkemehls und umgekehrt des Stärkemehls zur Entdeckung des Jods.

Das Jod ist ein heftiges Gift.

Verbindungen der Metalloïde unter sich.

Sauerstoffverbindungen der Metalloïde.

Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff.

Es sind drei Verbindungen des Wasserstoffes mit dem Sauerstoff bekannt:

1) das Wasser (HO),
2) das Wasserstoffhyperoxyd (HO^2),
3) das Ozon (HO^3) (von *Schönbein* entdeckt, aber erst vor

Kurzem von *Baumert* als die dritte Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs erkannt).

Nur das

Wasser

soll hier näher besprochen werden:

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. H} = 1 \\ 1 \text{ At. O} = 8 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. HO} = 9.$$

Das Wasser bildet sich durch Verbrennen des Wasserstoffgases in der atmosphärischen Luft oder reinem Sauerstoffgas. Diese Bildung kann man in folgendem Apparate zeigen, Fig. 105. Das in der Flasche *a* entwickelte Wasserstoffgas strömt durch die U-förmige mit Chlorcalcium gefüllte Röhre *b*, wird hier getrocknet und an der feinen Spitze der ausgezogenen Röhre *c* angezündet. Ueber der Flamme befindet sich eine kleine Retorte *d*, deren Boden abgesprengt und deren Hals in die Röhre eines Refrigerators *e* (siehe S. 72) gesteckt ist. Die durch die Verbrennung des Wasserstoffs gebildeten Dämpfe condensiren sich im Halse der Retorte und in der Refrigerator-Röhre, welche durch das sie umgebende zufliessende Wasser kalt gehalten wird, und fliessen bei *f* als Wasser ab.

Die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser geschieht, dem Raum nach, genau in dem Verhältniss von 2 Raumtheilen des ersteren auf 1 Raumtheil des letzteren. Diese Thatsache wurde 1805 von *Humboldt* und *Gay-Lussac* ermittelt und kann sowohl durch die Bildung des Wassers (Synthese), als auch durch die Zersetzung desselben (Analyse) gezeigt werden. Lässt man durch Wasserstoffgas und Sauerstoffgas den electrischen Funken hindurchschlagen, so bildet sich Wasser; durch die Condensation desselben verschwindet eine gewisse Menge des Gasgemenges, aber immer genau im Verhältniss von 2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff.

Wird Wasser durch den electrischen Strom zersetzt, so kann dieses Raumverhältniss von 2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff deutlich gezeigt werden. Man bedient sich hierzu folgenden Apparats, Fig. 52. In der Röhre *A*, welche mit dem Drahte *a* des electro-negativen Pols in Verbindung ist, sammelt sich das

Wasserstoffgas an, in der mit dem Draht *b* des electro-positiven Pols der Batterie verbundenen Röhre *B* das Sauerstoffgas.

Wasser bildet sich ferner bei der Verbrennung eines jeden wasserstoffhaltigen Körpers, somit eines jeden organischen. Zu diesen gehören auch die Brenn- und Leuchtmaterialien; es tritt daher das Wasser stets als eines der Verbrennungsprodukte derselben auf.

Desgleichen entsteht Wasser beim Ueberleiten von Wasserstoffgas über gewisse Metalloxyde in höherer Temperatur, z. B. beim Ueberleiten von Wasserstoffgas über erhitztes Kupferoxyd. Auf diese Weise wurde die Zusammensetzung des Wassers, dem Gewichte nach, von *Berzelius* und *Dulong* ermittelt. Man bringt eine bestimmte Menge getrocknetes Kupferoxyd in die Kugelröhre *a*, Fig. 53, und verbindet sie dann mit der Gasentbindungsflasche *b*, in welcher auf die S. 50 beschriebene Weise Wasserstoffgas mit der Vorsicht entwickelt wird, dass das Gas erst die Röhre *c* passiren muss, welche mit Stücken von Chlorcalcium, einer Substanz, die eine grosse Anziehung für das Wasser besitzt, gefüllt ist, und daher den Zweck hat, ein Trocknen des Gases zu bewirken. Das ausgezogene Ende der Kugelröhre *a* wird in die Röhre *d*, deren hinterer Theil ebenfalls mit Chlorcalcium gefüllt ist, luftdicht befestigt. Diese Röhre wird vor dem Versuch genau gewogen. Sobald die Entwickelung des Wasserstoffgases eine Zeit lang gedauert hat, und alle atmosphärische Luft durch dasselbe verdrängt ist, wird das Kupferoxyd durch eine einfache Spirituslampe *e* gelinde erwärmt. Bei einer gewissen Temperatur ändert sich der Grad der Affinität, das Sauerstoffgas verlässt das Kupfer und tritt an das Wasserstoffgas. Die Produkte sind mithin Wasser und metallisches Kupfer.

Die Reduction des Kupferoxyds ist von einer Feuererscheinung begleitet und stellt eine wirkliche Verbrennung des Wasserstoffs auf Kosten des im Kupferoxyd gebundenen Sauerstoffs dar. Sobald der Process eingeleitet ist, vollendet er sich, ohne dass es nothwendig wäre, weitere Wärme von Aussen zuzuführen. Das entstandene Wasser sammelt sich theils in der Kugel der Röhre *d*, theils wird es vom Chlorcalcium, welches sich im hinteren Theile dieser Röhre befindet, aufgenommen.

Nachdem die Kugelröhre *a* erkaltet ist, wird dieselbe wieder

gewogen: der Gewichtsverlust besteht im Sauerstoff, welcher vom Kupfer sich getrennt hat (Cu O *minus* Cu = O). Die Röhre *d* wird ebenfalls wieder gewogen; ihre Gewichtszunahme rührt vom entstandenen Wasser her, dessen Gewicht einestheils aus der Gewichtsmenge des vom Kupfer getrennten Sauerstoffs (gefunden durch die Differenz beim Wägen der Röhre *a* vor und nach dem Versuch), anderntheils durch eine bestimmte Quantität mit jenem Sauerstoff in Verbindung getretenen Wasserstoffs gebildet wird. Die Menge dieses Wasserstoffs findet man, indem man von der erhaltenen Wassermenge (= der Gewichtsdifferenz der Röhre *d* vor und nach dem Versuch) die Sauerstoffmenge, welche vom Kupfer sich getrennt hat, abzieht (H O — O = H). Zum Beispiel:

Gewicht des angewendeten Kupferoxyds	= 1,500 Grm.
Gewicht des erhaltenen Kupfers	= 1,198 „
somit davon getrenntes Sauerstoffgas	= 0,302 Grm.
Gewichtszunahme der Röhre *d* (entstandenes Wasser)	= 0,339 Grm.
hievon ab das Gewicht des Sauerstoffs, der sich vom Kupfer getrennt hat	= 0,302 „
Gewicht des im entstandenen Wasser enthaltenen Wasserstoffs	= 0,037 Grm.

Also in 0,339 H O : 0,302 O = 100 H O : 88,9 O,
und in 0,339 H O : 0,0377 H = 100 H O : 11,1 H.

Eigenschaften. Das Wasser stellt eine geruchlose, geschmacklose, neutrale, grünlich gefärbte Flüssigkeit dar, deren Färbung aber nur in bedeutenderen Schichten wahrnehmbar wird. Das Wasser besitzt bei + 4° seine grösste Dichte. Der von *Hope* angestellte Versuch versinnlicht dieses merkwürdige Verhalten am deutlichsten. Füllt man ein grosses Glasgefäss *A*, Fig. 54, mit Wasser und bringt in dieses ein Thermometer *a*, dessen Kugel gerade unter die Oberfläche des Wassers reicht, und ein zweites *b*, welches bis auf den Boden geht, so zieht sich, wenn das Gefäss abgekühlt wird, das Wasser zusammen, und es bildet sich ein Strom von kälterem Wasser, welches zu Boden sinkt, und einer von wärmerem, welches in die Höhe steigt; das obere Thermometer gibt daher eine höhere Temperatur als

das untere an. Sobald aber die Wassermasse die Temperatur von + 4 ⁰ angenommen hat, hört der Strom auf und beide Thermometer zeigen eine Zeit lang dieselbe Temperatur. Wenn das Wasser sich nun noch weiter abkühlt, so dehnt es sich wieder aus, es nimmt daher das unter + 4 ⁰ erkaltete Wasser die obersten Schichten ein und das obere Thermometer zeigt eine niedrigere Temperatur als das untere. Endlich kann, wenn das Gefäss hinlänglich tief ist, das Wasser sich mit einer Eisschichte belegen, während das untere Thermometer noch eine verhältnissmässig hohe Temperatur zeigt. Darum frieren auch tiefere Seen und Flüsse, selbst in den kältesten Wintern, nicht bis auf den Grund. Diese Eigenschaft des Wassers ist von grosser Wichtigkeit: ohne dieselbe würden im Winter Eismassen entstehen, welche die heissesten Sommer nicht zu schmelzen vermöchten.

Das Wasser gefriert unter den gewöhnlichen Umständen bei 0 ⁰; wenn sich dasselbe aber in vollkommener Ruhe befindet, so kann die Temperatur selbst bis auf — 12 ⁰ sinken, ohne dass ein Gefrieren eintritt; bei der geringsten Bewegung aber erstarrt es plötzlich durch die ganze Masse hindurch und zwar unter Wärmeentwickelung, denn ein hineingebrachtes Thermometer, das vorher die angegebene Temperatur gezeigt hatte, steigt im Moment des Festwerdens auf 0 ⁰.

Das Wasser dehnt sich beim Gefrieren aus, deshalb schwimmt das Eis, dessen specifisches Gewicht beiläufig 0,94 ist, auf dem Wasser.

Die Kraft, womit das Wasser bei dem Gefrieren sich ausdehnt, ist sehr bedeutend, so dass dicke Bomben dadurch gesprengt, desgleichen Gesteine zertrümmert werden. Für die Bildung des Bodens aus den Gesteinsmassen, für die Zerkleinerung der grösseren im Boden enthaltenen Steine und folglich für die rascher eintretende Verwitterung ist dieses Verhalten des Wassers von grosser Bedeutung.

Das specifische Gewicht des Wassers wird bei + 4 ⁰ als 1 angenommen, und dient zur Vergleichung der specifischen Gewichte fester und tropfbar flüssiger Körper. Ein Kubikcentimeter Wasser wiegt bei + 4 ⁰ ein Grm., daher ein Liter (= 1000 Kubikcentimeter) = 1000 Grm. = 2 Zollpfunde.

Bei einem Druck von 0,760 Meter (= 28″ = 336,9 Pariser Linien) siedet das Wasser bei 100 °; mit abnehmendem Drucke fällt der Siedpunkt, so dass derselbe bei einer Barometerhöhe von 0,380 Meter bei 50° liegt. Aus dem Siedpunkte des Wassers kann daher die Höhe eines Ortes über der Meeresoberfläche bestimmt werden.

Unter der Luftpumpe zeigt das Wasser die Erscheinung des Siedens sogar bei 0 °. Wird der Druck auf eine Wassersäule über 0,760 Meter vermehrt, so steigt der Siedpunkt über 100 °.

Die Dichtigkeit des Wasserdampfs ist = 0,6239; aus dieser Zahl ergibt sich, dass 2 Raumtheile Wasserstoffgas und 1 Raumtheil Sauerstoffgas sich zu 2 Raumtheilen Wassergas condensirt haben.

Das specifische Gewicht von	2 Vol. H (0,0693)	= 0,1386
„ „ „ „	1 Vol. O . . .	= 1,1093
	2 Vol. Wassergas	= 1,2479.

Diese Zahl durch 2 dividirt, gibt das richtige specifische Gewicht des Wassergases $\left(\frac{1,2479}{2} = 0,6239\right)$.

Das Wasser verdunstet bei allen Temperaturgraden, selbst bei den niedrigsten, mit steigender Temperatur aber nimmt die Verdunstung zu. Das Wassergas ist farblos und daher nicht sichtbar; condensirt sich dasselbe in der Luft, so geschieht dies in Form des Bläschendampfs, in welchem Zustande dasselbe den Nebel und die Wolken bildet.

Das Wasser ist zwar ein neutraler Körper, bildet aber gleichwohl Verbindungen von manchfacher Art. Ist es durch Affinität an einen andern Körper gebunden, so heisst es Hydratwasser; bedingt es die Krystallform der Körper, so führt es den Namen Krystallwasser; bewirkt es durch Adhäsion die Auflösung eines Körpers, Auflösungswasser, und haftet es mit einem geringeren Grad der Adhäsion an festen Körpern, hygroscopisches Wasser.

Alles auf unserer Erdoberfläche vorkommende Wasser hält verschiedene Substanzen in Auflösung, und zwar Sauerstoffgas, Stickgas, Ammoniak, Kohlensäure und verschiedene Salze. Die

letzteren sind entweder im Wasser selbst gelöst, oder ihre Löslichkeit ist durch den Kohlensäuregehalt des Wassers vermittelt; so namentlich die Löslichkeit der kohlensauren Salze des Kalks, der Bittererde und des Eisenoxyduls. Verdunstet diese Kohlensäure, so schlagen sich die genannten Salze nieder.

Einzelne Wasser enthalten bedeutendere Quantitäten von Substanzen gelöst, so das Meerwasser und die Mineralwasser. Letztere erhalten, je nach den vorzugsweise gelösten Substanzen, verschiedene Namen; so heissen Kali-, Natron- oder Kalksäuerlinge solche Wasser, welche neben freier Kohlensäure hauptsächlich kohlensaures Kali, Natron oder kohlensauren Kalk enthalten; Stahlsäuerlinge solche, welche eine bedeutendere Quantität von kohlensaurem Eisenoxydul besitzen; Bitterwasser solche, welche hauptsächlich schwefelsaure Bittererde gelöst führen; die Schwefelwasser verdanken ihre Namen einem Gehalte an Schwefelwasserstoff.

Die Quantitäten von Salzen, welche einzelne Quellen auf die Erdoberfläche bringen, sind sehr beträchtlich; so sind z. B. in dem jährlich abfliessenden Wasser des Brunnens von Grenelle (welcher 1100 Kubikmeter Wasser täglich liefert) 60,000 Kilogramme Substanzen gelöst; mit der Karlsbader Quelle kommen jährlich 746,884 Pfund kohlensaures Natron und 1,132,923 Pfund schwefelsaures Natron, die übrigen Substanzen nicht gerechnet, an die Erdoberfläche. Das Meerwasser enthält $3\frac{3}{5}$ bis 4 % Salze gelöst, das des todten Meeres 22,8 %.

Durch einen bedeutenden Gehalt an gelösten Substanzen ändert das Wasser einige seiner Eigenschaften; so besitzt das Meerwasser seine grösste Dichte nicht bei + 4 °. Beim Gefrieren desselben aber gefriert nur das Wasser und es bleibt eine concentrirtere Lösung der Salze zurück; hier tritt der umgekehrte Fall der Cohäsionswirkung ein, im Gegensatze zu der Ausscheidung in Wasser gelöster Salze in krystallisirter Form. Wie dort nämlich die Cohäsion der gelösten Substanzen die Adhäsion zu den Wassermolecülen überwindet und das Herauskrystallisiren eintritt, so überwindet hier die Cohäsion der Wassermolecüle die Adhäsion des Wassers zu den Molecülen der gelösten Substanzen, und das Wasser krystallisirt heraus.

Der Siedpunkt des Wassers erhöht sich mit der Vermehrung

der in demselben gelösten Körper. Die Erscheinung des Siedens beruht nämlich bei reinen, chemischen Verbindungen, also in diesem Falle bei reinem Wasser, nur auf Ueberwindung der Cohäsion durch die Wirkung der Wärme. Im Momente des Eintretens des Siedens bezeichnet das Aufwallen die Trennung der Atome oder Molecüle. Bei denselben Körpern wird, mit Berücksichtigung des Drucks, diese Erscheinung immer bei derselben Temperatur eintreten; der Siedpunkt ist daher eine constante Eigenschaft derjenigen Körper, die überhaupt zum Sieden gebracht, d. h. in den flüssigen und dann in den gasförmigen Zustand versetzt werden können. Sind aber in einer Flüssigkeit, im vorliegenden Falle also im Wasser, Substanzen gelöst, so tritt ein Complex von Anziehungen auf, indem hier nicht nur die Cohäsion der Wassermolecüle überwunden werden muss, sondern auch die Adhäsion der gelösten Substanzen zu den Wassermolecülen; dieses kann nur durch Vermehrung der Wärme geschehen, daher das Steigen des Siedpunkts. Je bedeutender die Adhäsion eines Körpers zum Wasser, je löslicher derselbe und in je grösserer Quantität er vorhanden ist, um so mehr erhöht sich der Siedpunkt seiner Lösung.

So zeigen folgende Substanzen, in 100 Theilen Wasser gelöst, folgende Siedpunkte:

Namen der Salze.	In 100 Theilen Wasser gelöste Mengen.	Siedpunkt.
Chlorsaures Kali	61,5	104,2
Chlorbaryum	60,1	104,4
Kohlensaures Natron	48,5	104,6
Chlorkalium	59,4	108,3
Chlornatrium	41,2	108,4
Salmiak	88,9	114,2
Salpetersaures Kali	335,1	115,9
Salpetersaures Natron	224,8	121,0
Essigsaures Natron	209,0	124,3
Kohlensaures Kali	205,0	133,0
Salpetersaurer Kalk	362,2	151,0
Essigsaures Kali	798,2	169,0
Chlorcalcium	325,0	179,5
Salpetersaures Ammoniak	888,8	180,0

Um das Wasser von seinen gelösten Substanzen zu befreien wird es der Destillation unterworfen. Vermöge dieser für die praktische Chemie so wichtigen Operation vermag man flüchtige Substanzen von nicht flüchtigen, desgleichen Körper von verschiedenem Siedpunkt bis zu einem gewissen Grade von einander zu trennen.

Jeder Destillirapparat zerfällt in zwei Theile; in dem einen wird dem zu destillirenden Körper Wärme zugeführt; solche Theile des Destillirapparats sind gläserne Kolben, Retorten oder, beim Arbeiten im Grossen, kupferne Destillirblasen. Die hierbei entwickelten Dämpfe werden in den zweiten Theil des Apparats geleitet, in welchem ihnen durch Abkühlung die Wärme entzogen wird, wodurch sie wieder tropfbar flüssige Form annehmen. Fig. 55 stellt einen kleinen derartigen Destillirapparat zur Destillation des Wassers dar. In den Kolben *A* kommt das zu destillirende Wasser und wird durch die Röhre *a* in den Refrigerator *B* geleitet. Dieser besteht aus einer engeren gläsernen Röhre *b*, welche in einer weiteren messingenen (oder auch gläsernen) Röhre *c* wasserdicht befestigt ist; die Trichterröhre *d* geht zum tiefsten Theil des Refrigerators, die Röhre *e* aber zum höchsten. Beginnt nun die Destillation, so geben die Wasserdämpfe ihre Wärme an die verschiedenen Theile des Refrigerators ab, werden condensirt und gelangen als tropfbar flüssiges Wasser durch die Röhre *b* herab in das vorgestellte Gefäss *f*. Der Refrigerator erwärmt sich hierdurch und kann endlich die vollständige Condensation des Gases nicht mehr bewirken. In diesem Zeitpunkt sieht man, dass die Wasserdämpfe die Röhre *b* uncondensirt verlassen, und in der Luft in Form des Bläschendampfes sich niederschlagen. Lässt man nun einen Strom von kaltem Wasser durch die Trichterröhre *d* einfliessen, so füllt es die Röhre *c* bis zur Linie *g h* an, umgibt die Röhre *b* und kühlt diese ab. Da das wärmere Wasser specifisch leichter ist, so nimmt es den höchsten Theil im Refrigerator ein; lässt man daher fortwährend kaltes Wasser durch *d* nachfliessen, so läuft das erwärmte durch die Röhre *e* ab. Der Refrigerator ist daher stets mit kaltem Wasser gefüllt und die Condensation vollständig.

Fig. 56 stellt einen in chemischen Laboratorien angewandten Apparat zur Destillation des Wassers dar, welcher zu gleicher

Zeit zum Abdampfen dient, und wobei die bei Condensation des Wassergases frei werdende Wärme zum Trocknen von Niederschlägen etc. benützt wird. *A* ist ein eiserner Kessel, welcher mehrere luftdicht verschliessbare Oeffnungen enthält, in die Schalen zum Abdampfen von Flüssigkeiten eingesetzt werden können. *B* ist ein mit doppelten Boden, Wänden und Decke versehenes Kästchen, in dessen durch die Verdoppelung gebildeten Zwischenraum der Wasserdampf durch die Röhre *a* gelangt und das Kästchen erwärmt; die Wasserdämpfe streichen dann durch die Röhre *b* in das Schlangenrohr des Kühlfasses *C*, werden hier vollständig condensirt und das destillirte Wasser bei *c* aufgesammelt. Durch *d* wird kaltes Wasser mittelst der Röhre *e* bis auf den Boden des Kühlfasses geleitet. Das erwärmte Wasser nimmt den obersten Raum im Fasse ein, wird durch das nachströmende kalte verdrängt und fliesst durch die Röhre *f* ab.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Es gibt fünf Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (siehe S. 26). Nur die Salpetersäure, das Stickoxyd und die Untersalpetersäure sollen hier näher betrachtet werden.

a) Salpetersäure,

HO, NO^5. (Scheidewasser, *Acidum nitricum, Acide nitrique.*)

$$\left.\begin{array}{ll} 1 \text{ At. } N & = 14 \\ 5 \text{ At. } O & = 40 \\ 1 \text{ Mol. } HO & = 9 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. } \dot{H}\dddot{N} = 63.$$

Die Darstellung der Salpetersäure wurde von dem Araber *Geber*, dem ersten Schriftsteller über Chemie, im achten Jahrhundert beschrieben.

Darstellung. Durch Zersetzung des salpetersauren Kalis oder Natrons, welche sowohl fertig gebildet vorkommen, als auch fortwährend noch entstehen, (siehe Salpeterbildung) mittelst Schwefelsäure. Es werden 2 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Salpeter angewendet, indem die Zersetzung durch Bildung von saurem schwefelsaurem Kali (resp. Natron) erleichtert wird.

1 Mol. salpetersaures Kali	$\left\{\begin{array}{l} NO^5 \\ KO \end{array}\right.$	$= 54 \cdots \dot{H}\dddot{N} = 63$		= 1 Mol. Salpetersäure.
$= 101$		$= 47 \cdot\cdot\cdot$		
2 Mol. Schwefelsäure	$\left\{\begin{array}{l} HO \\ SO^3 \\ HO, SO^3 \end{array}\right.$	$= 9 \cdot\cdot\cdot$		$\left.\begin{array}{l} \text{1 Mol.} \\ \text{saures} \\ \text{schwefel-} \\ \text{saures} \\ \text{Kali.} \end{array}\right.$
$(1 = 49) = 98$		$= 40 \cdots \dot{K}\ddot{S} = 87$		
		$= 49 \cdots \dot{H}\ddot{S} = 49$		
199		199	199	

Die Darstellung geschieht in einer gläsernen Retorte mit angefügter Vorlage, welche durch kaltes Wasser abgekühlt wird, Fig. 57.

Um beim Einfüllen den Retortenhals nicht mit Schwefelsäure zu verunreinigen, schiebt man in denselben eine weitere Glasröhre und in diese eine lange Trichterröhre, durch welche die Schwefelsäure eingegossen wird. Fig. 58. Nach dem Einfüllen zieht man zuerst die Trichterröhre heraus, streift den anhängenden Tropfen von Schwefelsäure an der innern Wandung der Glasröhre ab und dann die Glasröhre selbst.

Eigenschaften. Die concentrirteste Salpetersäure (HO, NO^5) stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von 1,52 spec. Gew. und einem Siedpunkt von 86°. Beim Verdünnen mit Wasser steigt der Siedpunkt, so dass eine Säure, welche mit 3 Mol. Wasser durch Adhäsion verbunden ist ($HO, NO^5 + 3\,HO$), bei einem spec. Gew. von 1,42 mit 125° siedet.

Das Salpetersäurehydrat raucht an der Luft. Indem es nämlich verdunstet, nimmt es Wassergas aus der Luft auf und verdünnt sich dadurch; da nun diese verdünntere Säure weniger flüchtig ist, so condensirt sie sich in der Luft in Form von Bläschendampf (siehe S. 69), wobei die Hüllen aus Salpetersäure bestehen.

Das im Handel vorkommende Scheidewasser hat ein specifisches Gewicht von 1,19—1,25, das sogenannte doppelte Scheidewasser eines von 1,25—1,40.

Die Salpetersäure wird, und zwar je concentrirter sie ist um so rascher, am Lichte gelb gefärbt, indem ein Theil in Untersalpetersäure und freien Sauerstoff zerfällt ($HO, NO^5 = NO^4 + O + HO$), wobei erstere die Färbung bewirkt. Desgleichen zersetzt sich ein Theil der Salpetersäure, wenn dieselbe mit concentrirter Schwefelsäure gemengt wird; indem diese der Salpeter-

säure das Hydratwasser entreisst, zerfällt letztere in Untersalpetersäure und Sauerstoff.

Die concentrirteste, mit Untersalpetersäure beladene Salpetersäure führt den Namen rothe, rauchende Salpetersäure (salpetrige Salpetersäure, *acidum nitroso-nitricum*). Zu ihrer Darstellung wird auf 1 Mol. Salpeter nur 1 Mol. Schwefelsäure angewendet.

Die Salpetersäure gibt mit grosser Leichtigkeit einen Theil ihres Sauerstoffs an andere Körper ab (wirkt oxydirend), eine Eigenschaft, von welcher in der praktischen Chemie vielfach Anwendung gemacht wird. Indigo wird durch Salpetersäure zersetzt (an die Stelle der blauen Farbe tritt eine braunrothe), desgleichen färbt sie die Haut lebhaft gelb. Mit Kupfer erwärmt, bildet sie an der Luft rothe Dämpfe (siehe Stickoxyd S. 76); ein Krystall oder eine Lösung von Eisenvitriol werden durch Salpetersäure dunkelbraun gefärbt.

Das Verhalten gegen die genannten Körper dient zur Erkennung der Salpetersäure. In einer verdünnten Lösung von Salpetersäure darf eine Lösung von salpetersaurem Baryt keine Trübung bewirken, sonst enthält sie Schwefelsäure; desgleichen darf durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd kein Niederschlag entstehen, sonst ist sie mit Chlorwasserstoffsäure verunreinigt.

b) Stickoxyd,

NO^2. *(Deutoxyde d'azote.)*

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. } N = 14 \\ 2 \text{ At. } O = 16 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. } NO^2 = 30.$$

Darstellung. Durch Einwirkung vieler Metalle, z. B. Kupfer, Quecksilber etc., auf Salpetersäure.

Man bringt in eine Gasentbindungsflasche, gleich der auf S. 50 beschriebenen, metallisches Kupfer in Form von Blechstücken, übergiesst dieselben mit etwas Wasser, setzt durch die Trichterröhre Salpetersäure in kleinen Portionen zu, und fängt das entwickelte Gas über Wasser auf. Salpetersäure und Kupfer geben Stickoxyd, salpetersaures Kupferoxyd und Wasser:

4 Mol. Salpetersäure = 252 =	NO^2 = 30	1 Mol.	$\ddot{N}$ = 30
	O^3 = 24		
	HO = 9	4 Mol.	$\dot{H}$ = 36
	$3NO^5$ = 162	3 Mol.	$\dot{C}u\dot{N}$ = 281,1
	3HO = 27		
3 At. Kupfer = 95,1 =	3 Cu = 95,1		
347,1	347,1		347,1

Eigenschaften. Farbloses, permanentes Gas, von eigenthümlichem erstickendem Geruch; spec. Gew. = 1,039; nicht respirirbar. Schwach brennende Kohle oder Phosphor erlöschen darin, wenn sie aber in lebhafter Verbrennung begriffen sind, brennen sie in demselben mit vermehrter Intensität fort.

Mit Sauerstoff zusammengebracht bildet das Stickoxyd orangerothe Dämpfe von Untersalpetersäure ($NO^2 + O^2 = NO^4$). Das Stickoxydgas löst sich in einer Eisenvitriollösung mit dunkelbrauner Farbe, desgleichen in Salpetersäure unter Bildung von salpetriger Säure. Mit Schwefelsäure bildet dasselbe eine krystallisirbare Verbindung.

Das Stickoxydgas ist von besonderer Bedeutung für die Fabrikation der Schwefelsäure.

c) Untersalpetersäure,

NO^4. *(Acide hyponitrique.)*

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. } N = 14 \\ 4 \text{ At. } O = 32 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. } NO^4 = 46.$$

Die Untersalpetersäure bildet sich bei der Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme, Licht oder concentrirte Schwefelsäure, ferner beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit Sauerstoff.

Sie kann dargestellt werden durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd; dieses zerfällt hierbei in Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff ($PbO, NO^5 = PbO + NO^4 + O$).

Die Untersalpetersäure stellt eine orangefarbige Flüssigkeit dar, welche bei + 20° siedet, dabei einen dunkelrothen Dampf von 1,72 spec. Gew. bildet. Mit Wasser zersetzt sie sich entweder in salpetrige Säure und Salpetersäure, oder in letztere und Stickoxydgas:

$$HO + 2\,NO^4 = HO, NO^5 + NO^3 \text{ (salpetrige Säure)}$$

oder

$$2\,HO + 3\,NO^4 = 2\,HO, NO^5 + NO^2 \text{ (Stickoxyd).}$$

Diese Zersetzung kann man beim allmähligen Zusatz von Wasser zu rother rauchender Salpetersäure (siehe S. 75), welche Untersalpetersäure gelöst enthält, beobachten; das Stickoxydgas entweicht unter Aufbrausen, und die Flüssigkeit wird hierbei zuerst grün, dann blau und endlich farblos.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff.

Zwei Verbindungen wären hier zu betrachten:

1) die Kohlensäure,
2) das Kohlenoxydgas.

1) Kohlensäure,

CO^2. (Fixe oder mephitische Luft, *Acidum carbonicum, Acide carbonique.*)

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. } C = 6 \\ 2 \text{ At. } O = 16 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. } CO^2 = 22.$$

Die Kohlensäure entströmt an einzelnen Orten gasförmig dem Erdboden, namentlich in der Nähe thätiger oder erloschener Vulkane; ist in der atmosphärischen Luft, ferner in allen terrestrischen Wassern enthalten (Mineralwasser mit bedeutenden Quantitäten von Kohlensäure heissen Kohlensäuerlinge). Desgleichen ist sie ein Bestandtheil der kohlensauren Salze *(Carbonate)*, namentlich des kohlensauren Kalks, welcher nicht nur in der Mineralwelt so weit verbreitet vorkommt, sondern auch in der Pflanzen- und Thierwelt sich findet, denn die Schalen der Vogeleier, wie die der Mollusken, bestehen der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kalk. Die Kohlensäure bildet sich bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Verbindungen, bei der Verwesung, bei der weingeistigen Gährung, beim Athmungsprocesse der Thiere etc.

Darstellung. Durch Zersetzung von kohlensaurem Kalk mittelst Salzsäure; hierbei bildet sich Chlorcalcium, Wasser und Kohlensäure:

$$CaO, \quad CO^2 + HCl \text{ gibt}$$

$$CaCl + CO^2 + HO.$$

Man bedient sich des auf S. 50 beschriebenen Gasentbindungsapparats, bringt in die Flasche einige Stücke kohlensauren Kalks (am besten carrarischen Marmor), übergiesst diese mit Wasser, fügt die Salzsäure in kleinen Portionen durch die Trichterröhre hinzu und fängt das Gas über Wasser auf.

Eigenschaften. Farbloses, schwach stechend riechendes Gas von 1,525 spec. Gew. (1 Liter wiegt 1,9814 Grm.). Wegen ihres bedeutenden specifischen Gewichts kann man Gefässe mit Kohlensäure füllen, indem man die Gasentbindungsröhre bis auf den Boden derselben herabgehen lässt; die Kohlensäure verdrängt die atmosphärische Luft vollständig (siehe Fig. 59), deshalb kann man auch die Kohlensäure aus einem Cylinder in den andern ausgiessen, Fig. 60. Weil dieselbe langsam diffundirt, können sich locale bedeutendere Ansammlungen derselben bilden (Hundsgrotte am Posilippo).

Brennende Körper erlöschen in Kohlensäure, sogar wenn sie nur von einem Strome derselben getroffen werden, auch vermag sie die Respiration der Thiere nicht zu unterhalten und diese ersticken in derselben.

Bei 0° kann die Kohlensäure durch einen Druck von 36 Atmosphären zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Hierzu dient jetzt allgemein der Apparat von *Natterer,* in welchem die Condensation durch eine Druckpumpe bewirkt wird, Fig. 61 und 62. *a* die Röhre, durch welche Kohlensäure zugeleitet wird; *b* die Druckröhre; *c* der Stempel, welcher beim Aufwärtsziehen die Kohlensäure in die schmiedeiserne Flasche *d* presst; *e* ein kupfernes Gefäss, welches die Flasche umgibt, zur Aufnahme von Eis bestimmt, um die Flasche während der Operation abzukühlen. Die eiserne Flasche hat unten ein kegelförmiges mit einer Feder versehenes Ventil, welches sich nach innen öffnet, wie bei einer Windbüchse, und dem eingepressten Gas den Wiederaustritt nicht gestattet. Die enge Oeffnung ist durch die Schraube *f*, deren

unteres Ende kegelförmig ist, geschlossen. Beim Umkehren der Flasche und Oeffnen der Schraube *f* fliesst die flüssige Kohlensäure durch die Röhre *g*, welche in die Oeffnung *h* der Vorlage, Fig. 62, gesteckt werden kann. Diese letztere besteht aus zwei messingenen Cylindern, die über einen Drahtring *i k* an einander geschoben werden können.

Die flüssige Kohlensäure stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von bedeutendem Ausdehnungsvermögen dar. An der Luft verdunstet ein Theil sehr rasch, die hiezu nothwendige Wärme entzieht sie dem noch flüssigen Theile, dieser kühlt sich hierbei so bedeutend ab, dass er fest wird und eine schneeartige weisse Masse bildet*). Dies ist die Ursache, weshalb man in der oben beschriebenen Vorlage die Kohlensäure nie flüssig, sondern immer in fester Form erhält, weil sie in derselben verdunsten kann. Schraubt man hingegen an die eiserne Flasche eine sehr dickwandige Glasröhre und lässt in diese etwas von der condensirten Kohlensäure treten, so kann man ihre flüssige Form zeigen. Doch sind diese Glasröhren immer gefährlich, weil sie durch den grossen Druck, welchen sie auszuhalten haben, leicht springen. Die Temperatur beim Festwerden der Kohlensäure beträgt — 70°. Mengt man Aether mit fester Kohlensäure, so sinkt die Temperatur bis — 90°; in diesem Gemische können beträchtliche Quantitäten von Quecksilber zum Gefrieren gebracht werden.

Das kohlensaure Gas löst sich in Wasser auf; um dies durch ein Experiment darzuthun, füllt man in der mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne einen Cylinder zur Hälfte mit Kohlensäure, schliesst mit der flachen Hand die Mündung desselben und bewirkt durch Schütteln die Lösung des Gases. Es entsteht ein luftverdünnter Raum, die Hand wird an den Rand des Cylinders so fest angedrückt, dass derselbe beim Umkehren an der Hand hängt, Fig. 63.

Die Löslichkeit des Gases wächst mit dem Drucke, so dass 1 Volumen Wasser bei einem Druck von 1, 2, 3 oder x Atmosphären 1, 2, 3 oder x Volumina kohlensaures Gas aufzulösen

---

*) Die Coërcibilität des kohlensauren Gases erkannte *Faraday*; *Thilorier* führte die Condensation zuerst in grösserem Maassstabe aus, und entdeckte hierbei die feste Kohlensäure.

vermag. Vermindert sich der Druck, so entweicht ein Theil des aufgelösten Gases unter Aufbrausen, daher das Schäumen kohlensäurereicher Flüssigkeiten, welche unter höherem Drucke mit derselben gesättigt wurden.

Die Kohlensäure trübt Kalkwasser durch Bildung von kohlensaurem Kalk; eine solche Trübung verschwindet wieder beim Hinzutreten einer grössern Menge von Kohlensäure, indem diese den kohlensauren Kalk löst.

Kalihydrat absorbirt die Kohlensäure, indem kohlensaures Kali entsteht. Man bedient sich daher der genannten Substanz, um aus einem kohlensäurehaltigen Gasgemenge die Kohlensäure zu entfernen.

2) Kohlenoxyd,

C O. *(Oxyde de carbone.)*

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. C} = 6 \\ 1 \text{ At. O} = 8 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. CO} = 14.$$

Das Kohlenoxydgas bildet sich, wenn kohlensaures Gas mit glühenden Kohlen in Berührung kommt ($CO^2 + C = 2\,CO$).

Darstellung. Die mit Kupferblech umwickelte Röhre *a*, Fig. 64, von schwerschmelzbarem Glase wird mit kleinen Stücken frisch ausgeglühter Holzkohle gefüllt und in dem Ofen *b* zum starken Glühen erhitzt. Hierauf leitet man langsam einen Strom von Kohlensäure aus dem Gasometer *c* zuerst durch die U-förmig gebogene Röhre *d*, welche zum Austrocknen des Gases mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt ist, und dann über die glühenden Kohlen. Am andern Ende der Röhre *a* ist die Gasentbindungsröhre *e* angebracht, welche in eine kleine Flasche *f* taucht, worin sich eine Lösung von Kalihydrat befindet, von der die Kohlensäure, die der Reduction durch die Kohle entgangen wäre, zurückgehalten wird. Aus dieser führt die Gasentbindungsröhre *g* in die pneumatische Wanne, wo das entstandene Kohlenoxydgas aufgesammelt werden kann.

Am leichtesten erhält man diesen Körper durch Zersetzung der Oxalsäure (Kleesäure), einer in der Pflanzenwelt häufig vorkommenden Substanz, mittelst Schwefelsäure. Das Oxalsäurehydrat (HO, C^2O^3) enthält die Bestandtheile von Kohlensäure,

Kohlenoxyd und Wasser ($CO^2 + CO + HO$); durch das Schwefelsäurehydrat wird demselben in höherer Temperatur das Wasser entrissen; dabei zerfällt die Oxalsäure in gleiche Raumtheile Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

In den Kolben *a*, Fig. 65, bringt man etwas Oxalsäure (oder auch s. g. Kleesalz, saures oxalsaures Kali) und übergiesst diese mit dem drei- bis vierfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure. Die entstandenen Gase gelangen in die Flasche *b*, in der sich eine Lösung von Kalihydrat in Wasser befindet, und aus dieser durch die Gasentbindungsröhre *e* in die pneumatische Wanne. Der Kolben *a* steht in einem kleinen Sandbade, welches durch eine Lampe erwärmt wird. Die Oxalsäure löst sich erst in der Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, dann wird sie zersetzt, die Kohlensäure und das Kohlenoxydgas entweichen unter Aufbrausen und treten in die Kalilauge, wo die erstere zurückgehalten wird, während das Kohlenoxydgas in der Wanne aufgesammelt werden kann.

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses, geschmackloses, permanentes Gas, welches weder die Verbrennung, noch den Athmungsprocess zu unterhalten vermag; es wirkt sogar als heftiges Gift. Spec. Gew. = 0,9709 (1 Liter wiegt 1,2609 Grm.). Das Gas ist brennbar und brennt unter Bildung von Kohlensäure mit hellblauer Flamme. Das brennende Kohlenoxydgas beobachtet man immer, wo Kohlen in bedeutenderer Menge verbrannt werden; die Flamme der Hochöfen z. B. (die Gichtflamme) besteht hauptsächlich aus brennendem Kohlenoxydgas, desgleichen die blaue leckende Flamme, welche man an Kohlen, die in einer Kohlpfanne brennen, wahrnimmt.

Indem nämlich die atmosphärische Luft durch den Rost *a*, Fig. 66, eindringt, verbrennt durch den Sauerstoff derselben die Kohle zu Kohlensäure; diese trifft im Aufsteigen auf glühende Kohlen, wird durch dieselben zu Kohlenoxydgas reducirt, entweicht nach oben, entzündet sich aber, wo dasselbe mit der atmosphärischen Luft zusammentrifft, und verbrennt wieder zu Kohlensäure. Glüht die oberste Lage der Kohlen wenig, so reicht die Temperatur nicht aus, um das Kohlenoxydgas zu entzünden, dieses strömt in die Luft; daher die Gefährlichkeit glimmender Kohlen in geschlossenen Räumen.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Es sind sieben verschiedene Sauerstoffverbindungen des Schwefels bekannt, von denen aber hier nur zwei näher besprochen werden sollen, nämlich die schweflige Säure und die Schwefelsäure.

1) Schweflige Säure,

SO^2. (*Acidum sulphurosum, Acide sulfureux.*)

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. } S = 16 \\ 2 \text{ At. } O = 16 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. } SO^2 = 32.$$

Die schweflige Säure bildet sich bei der Verbrennung des Schwefels an der Luft oder im Sauerstoffgase, desgleichen bei dem Rösten derjenigen Schwefelmetalle, welche ein schweres Metall enthalten (Schwefeleisen, Schwefelkupfer); ferner entsteht die schweflige Säure auch durch Reduction der Schwefelsäure. Auf einer solchen Reduction beruht die Methode der Darstellung der schwefligen Säure, wie sie bei ihrer Gewinnung im Kleinen meistens angewandt wird. Man erwärmt zu diesem Zwecke metallisches Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sich schwefelsaures Kupferoxyd, schweflige Säure und Wasser bilden:

$$\begin{array}{ll} 2 \text{ Mol. Schwefelsäure} & \left\{\begin{array}{ll} SO^3. & \\ HO \ldots\ldots & \text{Wasser} \\ SO^2 \ldots\ldots & \text{schweflige Säure} \\ O \ldots & \\ HO \ldots\ldots & \text{Wasser} \end{array}\right. \\ (2\,HO, SO^3) & \\ 1 \text{ At. Kupfer } Cu \ldots\ldots & \text{schwefelsaures Kupferoxyd} \\ & (CuO, SO^3). \end{array}$$

Das Gas muss über Quecksilber aufgesammelt werden.

Eigenschaften. Die schweflige Säure bildet ein farbloses, coërcibles Gas, von dem eigenthümlichen erstickenden Geruche des brennenden Schwefels und wirkt auf organische Farbstoffe bleichend. Ihr spec. Gew. ist = 2,2186 (1 Liter wiegt 2,8821 Grm.).

Durch Abkühlung auf — 20° wird die schweflige Säure zu einer dünnflüssigen farblosen Flüssigkeit condensirt, welche ein spec. Gew. von 1,42 und einen Siedpunkt von — 10° besitzt.

Ihre Verdunstung geschieht äusserst rasch, so dass durch dieselbe eine Temperatur von — 57° erzeugt werden kann.

Das schwefligsaure Gas löst sich in Wasser, welche Lösung wässerige schweflige Säure genannt wird; sie stimmt in Bezug auf Geruch und sonstige Eigenschaften mit der gasförmigen Säure überein und oxydirt sich, mit Luft in Berührung, schnell zu Schwefelsäure.

2) Schwefelsäure,

SO^3. (*Acidum sulphuricum, Acide sulfurique*).

Man unterscheidet:

a) die wasserfreie Säure (SO^3),

b) das Schwefelsäurehydrat (englische Schwefelsäure, HO, SO^3),

c) ein Gemenge beider, die Nordhäuser rauchende Schwefelsäure.

a) Wasserfreie Schwefelsäure.

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. S} = 16 \\ 3 \text{ At. O} = 24 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. } SO^3 = 40.$$

Leitet man schwefligsaures Gas, mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas gemengt, über gewisse glühende Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd oder Chromoxyd, oder über fein zertheiltes metallisches Platin, so bildet sich wasserfreie Schwefelsäure. Man kann sich hierzu folgender Vorrichtung, Fig. 106, bedienen: in dem Kolben *a* wird auf die S. 82 beschriebene Weise schweflige Säure entwickelt und aus dem Gasometer *b* das Sauerstoffgas zugeleitet. Beide Gase streichen durch die U-förmige Röhre *c*, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist, werden hier getrocknet und dann durch die mit Eisenoxyd oder Chromoxyd gefüllte Röhre *d*, welche in dem Ofen *e* zum Glühen erhitzt wird. Die entstehende Schwefelsäure bildet an der Luft dicke weisse Nebel und kann durch passende Vorrichtungen condensirt oder in Wasser geleitet werden, wobei sich dann Schwefelsäurehydrat bildet.

Die in der glühenden Röhre befindlichen Körper erleiden hierbei selbst keine Veränderung und wirken nur dadurch, dass sie durch ihre grosse Zertheilung den Gasen eine grosse Oberfläche bieten, auf welcher die Verbindung vor sich geht.

Diese Wirkungsweise wird mit dem Namen katalytische Kraft oder Wirkung durch Contact bezeichnet (siehe S. 15).

Die wasserfreie Säure gewinnt man am zweckmässigsten aus der im Handel vorkommenden Nordhäuser Säure, indem man dieselbe in einer Glasretorte erwärmt und die Dämpfe in einer durch Eis kalt gehaltenen Vorlage condensirt. Sie bildet eine asbestartige, krystallinische, faserige Masse, welche bei 25° schmilzt, und gleich darauf zu sieden anfängt. Sie ist mit einer sehr grossen Verwandtschaft zum Wasser begabt, und raucht deshalb an der Luft sehr bedeutend; indem sie nämlich verdunstet, verdichtet sie Wasser aus derselben und bildet Schwefelsäurehydrat. Da dieses aber eine viel geringere Tension besitzt als die wasserfreie Säure, so condensirt sich dasselbe in Form des Bläschendampfs. Die Hüllen der Bläschen bestehen hier also aus Schwefelsäurehydrat. Wird wasserfreie Schwefelsäure auf Wasser geworfen, so bildet sich ebenfalls Schwefelsäurehydrat unter Zischen und bedeutender Wärmeentwicklung.

b) Schwefelsäurehydrat,

HO, SO^3. (Englische Schwefelsäure.)

$$\left.\begin{array}{lll} 1 \text{ At.} & S & = 16 \\ 3 \text{ At.} & O & = 24 \\ 1 \text{ Mol. } HO & & = 9 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. } HO, SO^3 = 49.$$

Roebuck in Birmingham stellte diese Säure im Jahr 1746 zuerst in Bleikammern dar.

Das Principielle ihrer Darstellung beruht auf der Oxydation der schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasser durch salpetrige Säure und Salpetersäure, auf der Fähigkeit des Stickoxyds (NO^2), sich an der Luft zu Untersalpetersäure (NO^4) zu oxydiren, und auf der Eigenschaft letzterer Säure, sich mit dem Wasser in Salpetersäure oder salpetrige Säure, oder in Salpetersäure und Stickoxydgas zu zersetzen.

Ihre Bildung kann man in dem Apparat Fig. 67 genau studiren. Durch den bleiernen Pfropf der grossen gläsernen Flasche *A* leitet man mittelst einer Glasröhre *b* schweflige Säure, welche man in dem Kolben *B* durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf metallisches Kupfer unter Erwärmung entwickelt. Sobald die

Flasche mit schwefligsaurem Gase angefüllt ist, wobei zugleich das frei werdende Wasser mit hineingelangt, entwickelt man in der Flasche *C* durch die Zersetzung von Salpetersäure mittelst Kupfer Stickoxydgas, und führt dieses durch die Röhre *d* ebenfalls in die Flasche.

Das Stickoxydgas oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der in der Flasche befindlichen atmosphärischen Luft zu Untersalpetersäure ($NO^2 + 2\,O = NO^4$), diese, in Berührung mit dem vorhandenen Wassergase, zersetzt sich in Salpetersäure und salpetrige Säure ($2\,NO^4 + HO = HO, NO^5 + NO^3$), beide oxydiren die schweflige Säure zu Schwefelsäure und werden selbst zu Stickoxyd reducirt ($NO^5 + 3\,SO^2 = 3\,SO^3 + NO^2$ und $NO^3 + SO^2 = SO^3 + NO^2$). Das gebildete Stickoxyd oxydirt sich wiederum zu Untersalpetersäure und erleidet durch Wasser die eben angegebene Zersetzung, während die entstandene Salpetersäure und salpetrige Säure neue Quantitäten von schwefliger Säure zu Schwefelsäure oxydiren.

So könnte eine unendlich geringe Menge von Stickoxydgas bei hinreichend vorhandenem Sauerstoffgase und Wasser eine unendliche Menge von schwefliger Säure zu Schwefelsäure oxydiren; durch den Stickstoff der atmosphärischen Luft werden aber die Gase nach und nach so verdünnt, dass eine Einwirkung nicht mehr stattfindet, und deshalb muss die Luft in der Flasche von Zeit zu Zeit gewechselt werden, welches dadurch geschieht, dass man Luft durch die Röhre *e*, welche beinahe bis auf den Boden der Flasche *A* reicht, einbläst: die verbrauchte Luft entweicht durch die Röhre *f*.

Ist das Stickoxydgas in überwiegend grosser Menge vorhanden, dagegen nur eine geringe Menge von Wasser, so bildet sich eine Verbindung von Schwefelsäure und Stickoxydgas, welche in krystallinischen Rinden die Wandungen der Flasche überzieht. Durch Wasser werden diese Krystalle zersetzt, wobei dieselben Farbenveränderungen, wie bei der Verdünnung von rauchender rother Salpetersäure (S. 75) sich zeigen.

Im Grossen geschieht die Darstellung der Schwefelsäure in mit Bleiplatten ausgeschlagenen Kammern, in welche schweflige Säure, gewonnen durch Verbrennen von Schwefel, und Wasser geleitet werden. In einer dieser Kammern befindet sich eine Vor-

richtung, auf die fortwährend Salpetersäure in einem breiten Strahle fliesst, durch welche hier die Oxydation der schwefligen Säure zuerst bewirkt wird; das hierbei entstehende Stickoxyd verhält sich dann auf die oben beschriebene Weise. In dem auf dem Boden der Kammern befindlichen Wasser löst sich die entstandene Schwefelsäure auf, wird, wenn sie ein spec. Gewicht von beiläufig 1,5 zeigt, abgelassen und in Pfannen von Blei oder Platin durch Anwendung von Wärme concentrirt.

Das Schwefelsäurehydrat bildet eine ölartige, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,85 spec. Gewicht und einem Siedpunkte von 325 °.

Die concentrirte Schwefelsäure besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Wasser, condensirt dasselbe aus der Luft und verdünnt sich dadurch. Von dieser Eigenschaft macht man Anwendung zum Abdampfen und Trocknen von Substanzen, welche eine höhere Temperatur nicht vertragen. Hierzu dient ein Apparat, Fig. 68, bestehend aus einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Porcellangefässe *a*, in dem sich hohe gegen das Centrum zusammenlaufende Scheidewände befinden, auf welche die Schale *b* mit der abzudampfenden oder zu trocknenden Substanz gestellt wird. Das Ganze wird alsdann mit einer Glasglocke mit abgeschliffenem Rande überdeckt, welche auf einer ebenfalls abgeschliffenen, als Unterlage dienenden Platte luftdicht aufschliesst. Noch rascher geht das Austrocknen oder Abdampfen vor sich, wenn man diese Vorrichtung unter die Glocke einer Luftpumpe stellt.

Desgleichen bedient man sich der concentrirten Schwefelsäure zum Austrocknen von Gasen. Man leitet hierbei dieselben durch eine Schichte der Säure hindurch, welche sich in einer zweihalsigen Flasche befindet, Fig. 69. Die Gase treten durch die Zuleitungsröhre *a*, welche unter die Schwefelsäure taucht, ein, lassen hier ihre Feuchtigkeit zurück und entweichen getrocknet durch die Röhre *b*. Oder man bedient sich zu diesem Zwecke einer U-förmig gebogenen, mit Bimssteinstücken, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, gefüllten Röhre, Fig. 70.

Mengt man concentrirte Schwefelsäure mit Wasser, so tritt eine bedeutende Temperaturerhöhung ein; es verlangt daher diese Operation immer eine gewisse Vorsicht, indem die Erhitzung so

heftig werden kann, dass ein Theil der Flüssigkeit mit Gewalt umhergeschleudert wird. Immer muss man die Schwefelsäure zum Wasser giessen und niemals umgekehrt. Grössere Quantitäten von Schwefelsäure und Wasser mengt man in der Art, dass man das Wasser in Kolben, Schalen oder Kessel bringt, dasselbe in rotirende Bewegung versetzt und die Schwefelsäure in einem dünnen Strahle hinzufliessen lässt.

Die Schwefelsäure ist eine höchst corrodirende Substanz. Ein Stückchen Holz in dieselbe gebracht, schwärzt sich, indem die Säure die Bildung von Wasser veranlasst, wobei der hierzu nothwendige Wasserstoff und Sauerstoff dem Holzmolecüle entrissen und dieses somit zersetzt (verkohlt) wird.

Wenn Schwefelsäure mit Wasser verdünnt wird, so sinkt das specifische Gewicht und der Siedpunkt der Flüssigkeit.

Die Schwefelsäure bildet selbst in der grössten Verdünnung mit löslichen Barytsalzen einen weissen, sehr fein zertheilten, in Wasser und Säuren unauflöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Die Schwefelsäure ist eine für die Technik höchst wichtige Verbindung, indem sie der Schlüssel ist zur Darstellung einer Menge anderer Körper, so dass die industrielle Thätigkeit eines Landes nach dessen Schwefelsäureverbrauch bemessen werden kann; denn mit Ausnahme der rein metallurgischen Processe bedarf eine jede Fabrikation direkt oder indirekt der Schwefelsäure.

c) Die Nordhäuser rauchende Schwefelsäure (*Acide sulfurique fumant de Saxe ou de Nordhausen*),

wie oben bemerkt, ein Gemenge von Schwefelsäurehydrat mit mehr oder weniger wasserfreier Säure, wird dargestellt durch Rösten von Eisenvitriol an der Luft und nachherige Destillation der gerösteten Masse aus thönernen Retorten.

Eisenvitriol ist schwefelsaures Eisenoxydul, verbunden mit 7 Mol. Krystallwasser ($\dot{Fe}\dddot{S} + 7\,HO$). Der grösste Theil des letzteren entweicht beim Rösten, zu gleicher Zeit nimmt das Salz Sauerstoff aus der Luft auf, und wird zu schwefelsaurem Eisenoxyd. Nimmt man die Austreibung des Krystallwassers als so

weit vorgeschritten an, dass auf je 2 Mol. Eisenvitriol 13 Mol. Wasser ausgetrieben seien, und wird ferner vorausgesetzt, dass 1 At. Sauerstoff aus der Luft bei der Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd aufgenommen werde, so erhält man eine Masse, in welcher auf 2 Mol. Schwefelsäure 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Eisenoxyd vorhanden sind:

$$2\,(\dot{\mathrm{Fe}}\,\dddot{\mathrm{S}} + 7\,\dot{\mathrm{H}}) + \mathrm{O} = (\dddot{\mathrm{Fe}}\,\dddot{\mathrm{S}}^2 + \dot{\mathrm{H}}) + 13\,\dot{\mathrm{H}}.$$

Bei der nachherigen Destillation trennen sich die 2 Mol. Schwefelsäure, verbunden mit 1 Mol. Wasser, und das Eisenoxyd (*Colcothar vitrioli, Caput mortuum*) bleibt zurück ($\dddot{\mathrm{Fe}}\,\dddot{\mathrm{S}}^2 + \dot{\mathrm{H}} = \dddot{\mathrm{Fe}} + \dot{\mathrm{H}}\,\dddot{\mathrm{S}}^2$).

Die im Handel vorkommende Nordhäuser Schwefelsäure enthält aber immer mehr Wasser, als diesem Verhältnisse entspricht.

Die Nordhäuser Säure hat nur eine technische Anwendung, nämlich zum Auflösen des Indigo's. Ihr Werth hängt von ihrem Gehalte an wasserfreier Säure ab; in Laboratorien bedient man sich der Nordhäuser Schwefelsäure zur Darstellung der wasserfreien Säure.

Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Es sind fünf Oxydationsstufen des Chlors bekannt, nämlich:

1) Unterchlorige Säure . . $\mathrm{Cl\,O}$,
2) Chlorige Säure . . . . $\mathrm{Cl\,O^3}$,
3) Unterchlorsäure . . . . $\mathrm{Cl\,O^4}$,
4) Chlorsäure . . . . . $\mathrm{Cl\,O^5}$,
5) Ueberchlorsäure . . . . $\mathrm{Cl\,O^7}$.

Nur die drei letzten Verbindungen sind für die hier zu besprechenden Zwecke von Wichtigkeit. Da ihre Bildungsweise und Zersetzung von der Bildung und Zersetzung des chlorsauren Kalis abgeleitet werden, so wird ihrer dort Erwähnung geschehen.

Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

Der Phosphor bildet drei Sauerstoffverbindungen:

1) die Unterphosphorige Säure . $\mathrm{P\,O}$,

2) die Phosphorige Säure . . . PO^3,
3) die Phosphorsäure . . . . PO^5.

Nur der zwei letzteren soll hier Erwähnung geschehen.

1) Phosphorige Säure,

PO^3. (*Acidum phosphorosum, Acide phosphoreux.*)

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. } P = 32 \\ 3 \text{ At. } O = 24 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. } PO^3 = 56.$$

Es entsteht diese Säure, wenn Phosphor an der Luft liegend weisse Nebel bildet und im Dunkeln leuchtet. Mit Luft und Wasser in Berührung geht sie schnell in Phosphorsäure über.

2) Phosphorsäure,

PO^5. (*Acidum phosphoricum, Acide phosphorique.*)

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ At. } P = 32 \\ 5 \text{ At. } O = 40 \end{array}\right\} 1 \text{ Mol. } PO^5 = 72.$$

Die Phosphorsäure besteht im wasserfreien Zustande, ferner sind drei Hydrate derselben, welchen drei Reihen von phosphorsauren Salzen entsprechen, bekannt.

Die wasserfreie Phosphorsäure erhält man durch Verbrennen von Phosphor in vollkommen trockener Luft oder Sauerstoffgas. Sie bildet eine weisse, schneeartige Masse, welche an der Luft Wassergas anzieht und die verschiedenen Hydrate bildet, welche man als 1-, 2- und 3 basische Phosphorsäure unterscheidet, je nachdem in den Salzen das Sauerstoffverhältniss der Säure zu dem der Basen wie 5 : 1, 2 oder 3 ist.

So ist die Formel

der 1 basisch. Phosphorsäure $= \dot{H}\,\dddot{P}$, die ihres Silbersalzes $\dot{Ag}\,\dddot{P}$,
„ 2 „ „ $= \dot{H}^2\dddot{P}$, „ „ „ $\dot{Ag}^2\dddot{P}$,
„ 3 „ „ $= \dot{H}^3\dddot{P}$, „ „ „ $\dot{Ag}^3\dddot{P}$.

Nur die Salze der 3 basischen Phosphorsäure kommen in der Natur vor, so im Mineralreich 3basisch phosphorsaurer Kalk ($\dot{Ca}^3\dddot{P}$) und Bittererde; die Pflanzen nehmen dieselben aus dem Boden auf, und besonders die zur Ernährung der Menschen und Thiere dienenden Vegetabilien bedürfen derselben in grösserer Menge.

Aus der Pflanzenwelt gehen die phosphorsauren Salze auf dem Wege der Ernährung in die Thierkörper über, und so erklärt sich die bekannte Thatsache, dass der phosphorsaure Kalk einen Hauptbestandtheil der Knochen bildet, und dass lösliche phosphorsaure Salze in allen thierischen Flüssigkeiten enthalten sind, so namentlich das phosphorsaure Natron im Blute und im Harn. Die phosphorsauren Salze sind somit für die Pflanzen- und Thierwelt von ausserordentlicher Bedeutung.

Sauerstoffverbindungen des Kiesels.

Es existirt nur eine Sauerstoffverbindung des Kiesels, nämlich die

Kieselsäure,

SiO^3. (*Acide silicique.*)

Diese ist äusserst verbreitet, denn die Bestandtheile der Erdoberfläche sind hauptsächlich aus Kieselsäure und ihren Verbindungen zusammengesetzt.

Eine grosse Reihe von Mineralien besteht aus mehr oder weniger reiner Kieselsäure; hierher gehört der Bergkrystall, gemeine Quarz, Amethyst, Eisenkiesel, Jaspis, Achat, Hornstein, Kieselschiefer, Feuerstein, Chalcedon, die Opale, Carneol, Avanturin, Chrysopras etc.; ferner bildet die Kieselerde Felsarten, wie den Quarzfels etc. und ist Gemengtheil des Granits, des Gneises etc. Auch besteht der so häufig vorkommende Sand, welcher durch Verwitterung oder Zertrümmerung von quarzhaltigen Gesteinen entstand, der Hauptsache nach aus Kieselsäure, ebenso die Sandsteine. Endlich finden sich in der Asche gewisser Pflanzen bedeutendere Quantitäten von Kieselsäure, welche dieselben während ihres Wachsthums dem Boden entnehmen. So sind im Bambus bedeutende Quantitäten von Kieselsäure ausgeschieden, welche ganz das Aussehen des Opals besitzt. Die Anwendbarkeit des Schachtelhalms als Polirmittel beruht auf dessen Gehalt an Kieselsäure.

Nicht weniger verbreitet sind die kieselsauren Salze, namentlich die Doppelsalze von kieselsaurer Thonerde mit kieselsauren Alkalien und kieselsauren alkalischen Erden. Durch Zersetzung

dieser Mineralien bildet sich der aus kieselsaurer Thonerde bestehende Thon; ferner sind das Glas, Porcellan, Steingut etc. Verbindungen der Kieselsäure mit Metalloxyden; desgleichen die bei der Verhüttung der Erze fallenden Schlacken.

Die aus ihrer Verbindung künstlich abgeschiedene Kieselsäure stellt entweder eine gelatinöse, durchscheinende, in diesem Falle in Wasser etwas lösliche Substanz, oder, wenn sie stark getrocknet wurde, eine weisse, pulverige, zwischen den Zähnen knirschende und dann im Wasser gänzlich unlösliche Masse dar. In beiden Formen ist sie geruchlos, geschmacklos und reagirt neutral.

Die als Bergkrystall, Amethyst etc. krystallisirt vorkommende Kieselsäure hat die Form des drei- und einaxigen Systems, und zwar bildet sie eine sechsseitige Säule mit daraufgesetzter sechsseitiger Pyramide, wobei die erstere häufig fehlt, namentlich beim gemeinen Quarze.

Die Kieselsäure ist in keinem Ofenfeuer schmelzbar, dagegen schmilzt sie im Knallgasgebläse zu einem farblosen Glase. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt sie kaum den Charakter einer Säure, in höheren Temperaturen aber ist sie im Stande, vermöge ihrer Feuerbeständigkeit alle übrigen Säuren aus ihren Verbindungen auszutreiben.

Wasserstoffverbindungen der Metalloïde.

Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Obgleich eine beträchtliche Anzahl von Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs bekannt sind, so sollen doch hier nur zwei derselben näher besprochen werden; von den übrigen wird in der organischen Chemie theilweise die Rede sein.

1) Leichter Kohlenwasserstoff,

C^2H^4. (Sumpfluft, Grubengas, *Hydrogène protocarboné, Gaz des marais.*)

Das Sumpfgas bildet sich beim Faulen pflanzlicher Organismen unter Wasser, daher der Name Sumpfgas; ferner bei der

trockenen Destillation der Steinkohle und des Holzes, und ist deshalb Bestandtheil des Leuchtgases; endlich kommt dasselbe in Steinkohlenflötzen vor, daher die Benennung Grubengas oder feuriger Schwaden. Durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit Natronhydrat kann die Sumpfluft am leichtesten künstlich dargestellt werden: es bilden sich hiebei 1 Mol. Sumpfgas und 2 Mol. kohlensaures Natron.

Essigsaures Natron ($NaO, C^4H^3O^3$)	C^2	C^2H^4	1 Mol. Sumpfgas.
	C^2	$2\,CO^2$	2 Mol. kohlensaures Natron.
	H^3		
	O^3		
	NaO	$2\,NaO$	
Natronhydrat (NaO, HO)	H		
	O		
	NaO		

Zweckmässiger nimmt man statt des Natronhydrats Kalkhydrat; dann sind die auftretenden Verbindungen: 1 Mol. Sumpfgas, 1 Mol. kohlensaures Natron und 1 Mol. kohlensaurer Kalk.

Sumpfgas bildet eine farblose, geruch- und geschmacklose permanente Gasart von 0,559 spec. Gew.; es ist sehr brennbar und brennt mit gelblicher Flamme. Die Produkte seiner Verbrennung sind Kohlensäure und Wasser. Mit atmosphärischer Luft gemengt und angezündet explodirt es äusserst heftig. Von dem Vorkommen dieses Gases in den Steinkohlenflötzen rühren die durch Explosion entstehenden Unglücksfälle in den Steinkohlengruben her. Das Gas wurde gleichzeitig mit den Steinkohlen gebildet und befindet sich in äusserst comprimirtem Zustande in den Höhlungen derselben, strömt beim Abbau der Steinkohlen aus und bildet mit der in den Grubenbauten vorhandenen atmosphärischen Luft ein durch Anzünden explodirendes Gasgemenge, welches der Bergmann „schlagende Wetter" nennt. Um diese Entzündung zu verhüten, ist die *Davy*'sche Sicherheitslampe im Gebrauch (siehe Verbrennung).

2) Oelbildendes Gas,

C^4H^4. (Schwerer Kohlenwasserstoff, *Hydrogène bicarboné, Gaz oléfiant.*)

Dasselbe kommt auf unserer Erdoberfläche nicht vor, ist

aber Bestandtheil des Beleuchtungsgases. Am zweckmässigsten wird dasselbe durch Erwärmen von 1 Gewichtstheil Alkohol mit 6 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure erhalten. Man kann sich die Bildung dieses Gases so vorstellen, dass die concentrirte Schwefelsäure die Zersetzung des Weingeistmolecüls in der Art bewirkt, dass sie demselben 2 Mol. Wasser entreisst:

Weingeist	=	$C^4H^6O^2$
davon ab: 2 Mol. Wasser . .	=	H^2O^2
bleibt: ölbildendes Gas . . .	=	C^4H^4

Der Process ist in der Wirklichkeit allerdings verwickelter, wie man daraus ersehen kann, dass neben dem ölbildenden Gase Kohlensäure und schweflige Säure sich bilden, und dass gleichzeitig Schwärzung der Masse eintritt.

Man bedient sich zur Darstellung des Gases eines geräumigen Kolbens (bei Darstellung grösserer Quantitäten nimmt man eine Retorte), in welchen das Gemenge eingetragen wird, und den man dann auf einem Sandbade erwärmt. Soll das Gas im Gasometer aufgefangen werden, so muss es, um von der beigemengten schwefligen Säure befreit zu werden, zuvor durch eine Waschflasche hindurchgehen, welche eine Lösung von Aetzkali enthält. Fig. 71.

Das ölbildende Gas ist eine farblose, eigenthümlich unangenehm riechende, giftige Gasart von 0,9784 spec. Gew. An der Luft angezündet, brennt es mit hellleuchtender Flamme. Der Werth eines Beleuchtungsgases hängt von dessen Gehalt an ölbildendem Gase ab; auch unter den beim Brennen der Lampen und Kerzen gebildeten Gasen ist dasselbe ein wesentlicher, deren Leuchtkraft bedingender Bestandtheil. Zu seiner vollständigen Verbrennung bedarf das ölbildende Gas für je 1 Raumtheil 3 Raumtheile Sauerstoffgas oder 15 Raumtheile atmosphärischer Luft. Mit Sauerstoffgas gemengt explodirt es äusserst heftig, so dass gläserne Cylinder die Explosion selten aushalten. Durch starkglühende Röhren hindurch geleitet, zerfällt es in Sumpfgas und sich abscheidende Kohle ($C^4H^4 = C^2H^4 + C^2$).

Mit Chlorgas condensirt sich dasselbe zu einer ölartigen Flüssigkeit: daher die Benennung ölbildendes Gas.

Wasserstoffverbindung des Schwefels.

Schwefelwasserstoff,

H S. (Hydrothionsäure, *Hydrogenium sulphuratum, Acide sulphhydrique.*)

Dieses Gas kommt in den sogenannten Schwefelwassern vor und bildet sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen (der sogenannten eiweissartigen).

Schwefelwasserstoffgas wird künstlich dargestellt durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Einfach-Schwefeleisen. Beim Wasserstoffgas wurde angeführt, dass durch die Einwirkung von Eisen auf verdünnte Schwefelsäure im Hydratwasser derselben Substitution des Wasserstoffs durch Eisen eintritt. Wirkt nun statt Eisen Schwefeleisen auf das Säuremolecül ein, so wird auf der einen Seite Wasserstoff, auf der andern Schwefel frei, welche sich *in statu nascendi* zu Schwefelwasserstoff verbinden. In beiden Fällen bildet sich schwefelsaures Eisenoxydul.

Schwefeleisen (Fe S) . . { S ..... H S
Fe. . .

Schwefelsäure (H O, S O^3) { H . . .
O ..... . Fe O, S O^3
S O^3. . .

Zur Darstellung kann man sich einer ähnlichen Gasentbindungsflasche bedienen, wie bei der Bereitung des Wasserstoffgases. In jene Flasche bringt man einige Stücke Schwefeleisen, übergiesst dasselbe mit etwas Wasser und lässt durch die Trichterröhre Schwefelsäure in kleinen Portionen einfliessen. Bei stürmischer Gasentwicklung wird von dem Schwefeleisen mechanisch mit übergerissen, deshalb leitet man das Gas sehr häufig erst durch eine kleine Waschflasche *a*, Fig. 72, in welcher sich etwas Wasser befindet. Das Gas kann über Wasser aufgefangen werden, obgleich es in demselben etwas löslich ist.

Der Schwefelwasserstoff bildet eine farblose Gasart von stinkendem Geruch nach faulen Eiern (d. h. faule Eier riechen nach Schwefelwasserstoff); spec. Gew. = 1,1786 (1 Liter wiegt 1,5311 Grm.).

Durch einen stärkeren Druck wird der Schwefelwasserstoff

zu einer tropfbaren Flüssigkeit von 0,9 spec. Gew. verdichtet, welche dann die dem Wasser correspondirend zusammengesetzte Schwefelverbindung des Wasserstoffs bildet.

Das Gas ist nicht athembar, wirkt giftig; namentlich kleinere Thiere, besonders Vögel, sind sehr empfindlich gegen dasselbe.

Es ist brennbar und verbrennt mit bläulicher Flamme, wenn hinreichend Sauerstoff vorhanden ist, zu schwefliger Säure und Wasser ($HS + 3O = SO^2 + HO$); geschieht hingegen die Verbrennung bei einer hiezu ungenügenden Menge von Sauerstoffgas, so verbrennt hauptsächlich nur der Wasserstoff, und ein Theil des Schwefels wird ausgeschieden ($HS + O = HO + S$).

Schwefelwasserstoff ist in Wasser löslich, und zwar lösen sich beiläufig 3 Raumtheile Schwefelwasserstoff in 1 Raumtheil Wasser. Diese Lösung scheidet an der Luft stehend Schwefel aus, indem der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs durch atmosphärischen Sauerstoff zu Wasser oxydirt wird; dieselbe Zersetzung tritt beim Zusatz von Salpetersäure ein. Desgleichen zerlegt das Chlorgas den Schwefelwasserstoff, indem sich Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel bildet.

Lösungen der Salze gewisser Metalle und Metallsäuren werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem zum Theil sehr charakteristisch gefärbte Schwefelmetalle sich bilden, welche in der Flüssigkeit niederfallen. Die Fällbarkeit oder Nichtfällbarkeit durch Schwefelwasserstoff und im ersteren Falle, die Farbe des Niederschlags dient zur Erkennung der verschiedenen Metalle.

Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.

Es bestehen vier Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoffe, von denen aber nur eine hier besprochen werden soll, nämlich: das

Ammoniak,

NH^3. (*Ammoniaque.*)

Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen von Salmiak mit Kalk. Das Chlor des Salmiaks verbindet sich mit dem Calcium-Metall des Kalks zu dem Haloïd-Salze Chlorcalcium; gleichzeitig bildet 1 At. Wasserstoff des Salmiaks mit 1 At. Sauerstoff des Kalks Wasser.

Salmiak (NH^3, HCl)	NH^3	Ammoniak
	Cl	Chlorcalcium
	H	Wasser
Kalk (CaO)	Ca	
	O	

Zur Darstellung bedient man sich eines kleinen Glaskolbens, in welchen man ein Gemenge von einem Theile Salmiak und zwei Theilen gebrannten und gepulverten Kalk bringt, worauf man denselben mittelst eines gut schliessenden Korkes, durch welchen die Gasentbindungsröhre hindurchgeht, genau verschliesst. Das Gas muss, da es im Wasser löslich ist, über Quecksilber aufgefangen werden.

Das Ammoniakgas ist farblos und besitzt einen penetranten erstickenden Geruch. Durch eine Abkühlung bis zu —40°, oder bei gewöhnlicher Temperatur durch den Druck von 7—8 Atmosphären kann es zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Im Wasser ist dasselbe unter bedeutender Wärmeentwicklung in hohem Grade löslich, indem 1 Raumtheil Wasser bis 670 Raumtheile Ammoniakgas zu absorbiren vermag. Ein Stück Eis in einen mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder gebracht, schmilzt, indem das Gas absorbirt wird. Das spec. Gew. des Ammoniakgases ist = 0,5893 (1 Liter wiegt 0,7655 Grm.).

Durch Chlorgas wird es zersetzt, wobei, so lange Ammoniak im Ueberschuss vorhanden ist, Stickgas frei wird; ist dies nicht der Fall, so bildet sich auch Chlorstickstoff. (Siehe diesen.)

Mit gasförmigen Säuren bildet das Ammoniakgas weisse Nebel; wenn man daher demselben einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab nähert, so kann die Gegenwart von Ammoniak an der Bildung dieser Nebel erkannt werden. Hierbei entstehen sogenannte Ammoniaksalze, bei der Anwendung von Salzsäure sogenanntes salzsaures Ammoniak, Salmiak (s. Ammoniaksalze).

Die Lösung des Ammoniakgases in Wasser führt den Namen Ammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist (ätzender Salmiakgeist, *spiritus salis ammoniaci causticus*).

Die Ammoniakflüssigkeit ist eine in der praktischen Chemie und der Technik sehr häufig angewandte Substanz. Dieselbe besitzt den Geruch des Gases, reagirt alkalisch, schmeckt ätzend, laugenhaft; durch Erwärmen wird das Gas ausgetrieben. Das spec.

Gew. der Flüssigkeit ist um so niedriger, je gesättigter dieselbe mit Ammoniakgas ist.

Zu seiner Darstellung bedient man sich der Vorrichtung Fig. 73. In den Kolben *a* bringt man ein Gemenge von 1 Gewichtstheil gepulverten Salmiak und 2 Gewichtstheilen gelöschten Kalk. Der Apparat ist durch eine Gasentbindungsröhre mit einer Waschflasche *b* verbunden, in welcher sich eine dünne Kalkmilch befindet; von *b* geht eine zweite Gasentbindungsröhre bis auf den Boden einer mit Wasser gefüllten Flasche, welche durch kaltes Wasser von aussen abgekühlt wird.

Bei der fabrikmässigen Darstellung wird statt des Glaskolbens ein eiserner Kessel benützt.

Wasserstoffverbindungen des Phosphors.

Befeuchtet man Phosphorcalcium mit Wasser, oder erwärmt man Phosphor mit Kalihydrat, so erhält man ein farbloses, knoblauchartig riechendes Gas, welches die merkwürdige Erscheinung zeigt, an der Luft sich von selbst zu entzünden. Es wurde im Jahre 1783 von *Gengembre* entdeckt.

Um Phosphorwasserstoffgas zu bereiten bringt man ein kleines Stück Phosphor in eine kleine Retorte, Fig. 74, übergiesst dasselbe mit concentrirter Kalilauge und erwärmt. Nach kurzer Zeit bilden sich Blasen, welche sich entzünden, sobald sie mit der atmosphärischen Luft, welche beim Beginn der Operation noch das Innere der Retorte erfüllt, in Berührung kommen. Sobald aber sämmtlicher Sauerstoff der Luft verzehrt ist, brennt das Gas an der Mündung des Retortenhalses, und jetzt erst schliesst man denselben mittelst eines gut passenden Korkes, welcher zur Aufnahme der Gasentbindungsröhre durchbohrt ist, und leitet es unter Wasser. Um seine Eigenschaften zu studiren, kann das Gas entweder in gläsernen Cylindern aufgesammelt werden, oder man lässt dasselbe in die Luft ausströmen, wobei es sich entzündet und zu Phosphorsäure und Wasser verbrennt. Erstere bildet an der Luft weisse sich erweiternde Ringe. Eine sehr glänzende Feuererscheinung tritt ein, wenn man das Phosphorwasserstoffgas in einzelnen Blasen in einen mit Sauerstoff gefüllten Cylinder eintreten lässt; doch ist bei diesem Versuche eine

gewisse Vorsicht nothwendig. Wollte man bei der Darstellung dieses Gases die Retorte sogleich durch die Gasentbindungsröhre schliessen, so würde durch die plötzliche Verbrennung im Innern derselben und den dadurch entstehenden luftleeren Raum nothwendig eine Explosion eintreten, welche das Herausschleudern des Korkes oder ein Zerbrechen der Retorte bewirken und durch den sich entzündenden Phosphor und die kochende Kalilauge gefährliche Verletzungen verursachen könnte.

Die Bildung des Phosphorwasserstoffs durch die Einwirkung von Phosphor auf Kalihydrat geschieht dadurch, dass das Hydratwasser des letzteren zersetzt wird und der Sauerstoff desselben mit einem Antheile Phosphor unterphosphorige Säure bildet, welche sich mit dem vorhandenen Kali zu unterphosphorigsaurem Kali verbindet; der Wasserstoff des Hydratwassers bildet mit einem andern Antheile Phosphor Phosphorwasserstoff.

4 At. Phosphor (P)	P.		
	3 P	3 P O	= 3 Mol. unterphosphorigsaures Kali
3 At. Kalihydrat (K O, H O) .	3 K O	3 K O	
	3 O		
	3 H	PH^3	= 1 Mol. Phosphorwasserstoff

Indessen ist der Vorgang nicht ganz so einfach, indem mehrere Phosphorwasserstoffe zu bestehen scheinen; auch tritt bei der angegebenen Darstellungsweise neben dem Phosphorwasserstoff immer freies Wasserstoffgas auf.

Wird das auf diese Weise erhaltene Gas längere Zeit in Glocken aufbewahrt, so verliert es seine Selbstentzündlichkeit unter Ausscheidung eines braungelben festen Körpers. Das reine Phosphorwasserstoffgas, aus 1 At. Phosphor und 3 At. Wasserstoff bestehend, ist für sich nicht selbstentzündlich, sondern das nach obiger Weise dargestellte Gas soll nach *Paul Thénard* diese Eigenschaft der Beimengung einer kleinen Menge eines andern Phosphorwasserstoffs (bestehend aus 1 At. Phosphor und 2 At. Wasserstoff), welchen er auch in flüssiger Form dargestellt haben will, und der im höchsten Grade selbstentzündlich ist, verdanken. Durch längeres Stehen soll dieser Phosphorwasserstoff in gewöhnlichen Phosphorwasserstoff und in einen dritten festen, aus 2 At. Phosphor und 1 At. Wasserstoff bestehenden Körper zerfallen

($5\,PH^2 = 3\,PH^3 + P^2H$). Diese letztere wäre dieselbe Verbindung, welche sich aus dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffe beim längeren Stehen ausscheidet. Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas wird durch den Zusatz der geringsten Menge von salpetriger Säure selbstentzündlich (*Graham*), wohl dadurch, dass diese die Bildung des *Thénard*'schen Phosphorwasserstoffs (PH^2) bewirkt ($PH^3 + NO^3 = PH^2 + HO + NO^2$).

Wasserstoffverbindungen des Chlors.

Chlorwasserstoffsäure,

H Cl. (Salzsäure, *Acidum muriaticum, Acide hydrochlorique.*)

Chlor und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen in einem gläsernen Kolben gemengt, vereinigen sich, im zerstreuten Licht allmählig, in directen Sonnenstrahlen dagegen, zumal in weissem Glase, plötzlich unter Explosion, in blauem Glase langsamer, in rothem gar nicht.

Zur Darstellung des salzsauren Gases wird Kochsalz mittelst Schwefelsäure zersetzt. Das Chlor des Kochsalzes (Chlornatrium) verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Hydratwassers der Schwefelsäure, das Natrium mit dem Sauerstoff desselben zu Natron und dieses bildet mit der Schwefelsäure schwefelsaures Natron.

$$\text{Kochsalz (Na Cl)} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \ldots\ldots \text{H Cl} = \text{Chlorwasserstoffsäure} \\ \text{Na} \ldots \end{array} \right.$$

$$\text{Schwefelsäure (H O, S O}^3\text{)} \ldots \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \ldots \\ \text{O} \ldots\ldots \text{Na O} \\ \text{S O}^3 \ldots\ldots \text{S O}^3 \end{array} \right\} = \text{schwefelsaures Natron}$$

Zur Darstellung kann man sich des Apparats Fig. 75 bedienen, wobei das Gas wegen seiner Löslichkeit im Wasser über Quecksilber aufgefangen werden muss, welches sich in der kleinen Wanne *a* befindet.

Chlorwasserstoffsäure bildet eine farblose Gasart von 1,2618 spec. Gew. (1 Liter wiegt 1,6392 Grm.). Durch starken Druck oder bedeutende Abkühlung kann dasselbe zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Das Gas riecht stechend sauer und raucht sehr stark an der Luft, indem es Wassergas anzieht und sich in Form von Bläschendampf zu wässeriger Salzsäure condensirt.

Das Gas ist in Wasser leicht löslich, so dass, wenn man eine Röhre mit demselben über Quecksilber füllt und dann etwas Wasser hineinbringt, dasselbe vollständig absorbirt wird. Dasselbe geschieht bei der Anwendung eines Stückchen Eises. Wasser von 0^0 löst 600 Raumtheile salzsaures Gas auf; mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab.

Die Lösung des salzsauren Gases in Wasser ist die gewöhnliche Salzsäure, welche in der Technik und der praktischen Chemie vielfache Anwendung findet. Zu ihrer Darstellung kann man sich derselben Vorrichtung bedienen, wie zur Darstellung des Ammoniaks, Fig. 76. In den Kolben *a* bringt man 1 Gewichtstheil Kochsalz und übergiesst dieses mit einem erkalteten Gemische von 1 Gewichtstheil concentrirter Schwefelsäure und 3 Gewichtstheilen Wasser. In die Waschflasche *b* bringt man etwas Wasser. Die Röhre, welche das salzsaure Gas in das in der Flasche *b* befindliche Wasser leitet, lässt man nur ganz wenig unter dessen Oberfläche eintauchen, indem die entstehende Verbindung specifisch schwerer ist, folglich in der Flüssigkeit herabfällt.

Die concentrirteste Salzsäure stellt eine farblose, sehr sauer schmeckende, sauer reagirende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,2 spec. Gewicht dar. Beim Erwärmen gibt dieselbe erst salzsaures Gas ab, bis bei 110^0 die Flüssigkeit einen constanten Siedpunkt zeigt, und eine Säure von bestimmtem Sättigungsgrad, nämlich 20 % salzsaures Gas enthaltend, überdestillirt.

Einige weitere Verbindungen der Metalloïde unter sich.

Königswasser,

(Salpetersalzsäure, *Aqua regia, Eau régale*).

Das Königswasser (von den Alchemisten wegen seiner Fähigkeit, Gold aufzulösen, so benannt) besteht aus einem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure. Bringt man beide Säuren in concentrirtem Zustande zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit, insbesondere beim Erwärmen, dunkelgelb, wobei sich ein gelbes

Gas, welches zugleich dem Chlor und der Untersalpetersäure ähnlich riecht, entwickelt. Es bilden sich hierbei zwei neue Säuren:

1) die chlorsalpetrige Säure (NO^2Cl), also salpetrige Säure, in welcher 1 At. Sauerstoff durch Chlor substituirt ist, und
2) die Chloruntersalpetersäure (NO^2Cl^2), demnach Untersalpetersäure, in welcher 2 At. Sauerstoff durch Chlor ersetzt sind.

Gleichzeitig befindet sich in der Lösung freies Chlor. Die gegenseitige Aufeinanderwirkung geht nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$NO^5 + 3\,HCl = \left\{ N\begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix} \right. + 2\,Cl + 3\,HO$$

und

$$NO^5 + 3\,HCl = \left\{ N\begin{matrix} O^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right. + \quad Cl + 3\,HO$$

Das Königswasser verdankt seine Fähigkeit, Gold, Platin und andere Metalle zu lösen, dem Gehalte an freiem Chlor und zum Theil den beiden oben angeführten chlorhaltigen Säuren, welche leicht zersetzt werden, und dabei ihr Chlor an die angewandten Metalle abgeben. Es bilden sich hierbei die höchsten Chlorverbindungen dieser Metalle, nämlich Goldchlorid ($AuCl^3$) und Platinchlorid ($PtCl^2$).

Auf der Bildung dieser Chloride und auf der leichten Löslichkeit derselben in Wasser beruht die sogenannte Lösung der angeführten Metalle in Königswasser.

Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Schwefelkohlenstoff,

CS^2. (*Sulfure de carbone, Acide sulfocarbonique.*)

Man erhält diese merkwürdige Verbindung, wenn man über glühende Holzkohlen gasförmigen Schwefel leitet, und kann sich zur Darstellung im Kleinen folgender Vorrichtung bedienen:

Eine beiläufig 3′ lange Glasröhre *a* von schwerschmelzbarem Glase wird an einem Ende zugeschmolzen und etwa 3″ hievon entfernt in einem Winkel von 45° gebogen, Fig. 77. In diesen Theil bringt man einige Stücke Schwefel, füllt die übrige Röhre

mit kleinen Stücken frisch ausgeglühter Holzkohle und legt dieselbe, nachdem sie mit dünnem Kupferblech umwickelt worden ist, so in den Ofen *b*, dass das gebogene Ende der Röhre zum Ofen herausragt, desgleichen der vordere Theil. An letzteren bringt man einen Vorstoss *c* an, dessen gebogene Spitze nur wenig unter das in der Flasche *d* befindliche Wasser taucht; diese wird durch kaltes Wasser oder Eis abgekühlt. Durch aufgelegte glühende Kohlen bringt man die Röhre in starkes Glühen und erhitzt dann mittelst einer Lampe den gebogenen Theil, in welchem der Schwefel sich befindet. Dieser schmilzt, nimmt Gasform an, verbindet sich mit der glühenden Kohle und die entstandene Verbindung sammelt sich unter dem Wasser der Flasche *d* an.

Der auf diesem Wege gewonnene Schwefelkohlenstoff ist nicht rein, sondern enthält überschüssigen Schwefel gelöst, von dem er durch Destillation aus einer kleinen gläsernen Retorte im Wasserbade bei sehr guter Abkühlung befreit werden kann.

Der Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, eigenthümlich nach Rettig riechende, sehr bewegliche Flüssigkeit von sehr starkem Lichtbrechungsvermögen (daher bisweilen zur Füllung von Prismen, deren Wandungen von dünnem Glase sind, benützt). Spec. Gew. = 1,272. Derselbe ist höchst flüchtig und entwickelt bei seinem Verdunsten eine bedeutende Kälte; wird dieses unter der Luftpumpe vorgenommen, so kann eine Kälte von -60^0 erzeugt werden. Der Schwefelkohlenstoff siedet bei $+47^0$; er ist unlöslich im Wasser (doch nimmt dieses den Geruch desselben an), dagegen leicht löslich in Weingeist und Aether. Derselbe ist sehr brennbar und verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Kohlensäure. Der Schwefelkohlenstoff löst Jod und färbt sich bei den geringsten Mengen desselben rosenroth. Desgleichen lösen sich krystallinischer Schwefel und Phosphor in demselben (die amorphen Modificationen derselben sind unlöslich) und können daraus krystallisirt erhalten werden.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine Säure und gehört zur Gruppe der s. g. Sulphosäuren (siehe S. 20), und zwar ist er die der Kohlensäure correspondirend gebildete Schwefelverbindung des Kohlenstoffs; die eine enthält auf 1 At. Kohlenstoff 2 At. Sauerstoff, die andere statt diesen 2. At. Schwefel.

Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod.

Chlorstickstoff
(*Chlorure d'azote*)

wurde von *Dulong* im Jahre 1812 entdeckt.

Füllt man eine am obern Ende geschlossene Glasröhre *a*, Fig. 78, mit Chlorgas, stülpt diese über ein Gefäss *b*, welches eine bis auf 20° erwärmte Lösung von Salmiak enthält, und bringt unter die Mündung der Röhre ein kleines Schälchen von Blei *c*, so sieht man, wie die Flüssigkeit in der Röhre in die Höhe steigt und sich in derselben kleine, gelbe Tröpfchen bilden, welche sich in der Bleischale ansammeln.

Bei dem ganzen Versuche ist die grösste Vorsicht nöthig, und man wird gut thun die Hände durch dicke Handschuhe und das Gesicht durch eine Maske zu sichern, indem dieser Körper bei der geringsten Veranlassung mit grosser Heftigkeit explodirt.

Ist die Bildung des Chlorstickstoffs vollendet, so nimmt man die Bleischale heraus und kann die Heftigkeit der Explosion dadurch zeigen, dass man an einer Stange ein in Terpentinöl getauchtes Hölzchen befestigt und dieses in den Chlorstickstoff bringt. In dem Momente der Berührung detonirt derselbe und die Bleischale wird, wenn sie auf einer hölzernen Tischplatte stand, tief in dieselbe hineingeschlagen.

Bei der Bildung des Chlorstickstoffs wirken 1 Mol. Salmiak und 6 At. Chlor auf einander, dabei bildet sich 1 Mol. Chlorstickstoff und 4 Mol. Chlorwasserstoffsäure.

$$\text{Salmiak } (NH^3, HCl)\left\{\begin{array}{l} N \ldots\ldots\ldots\ldots NCl^3 = \text{Chlorstickstoff} \\ H^3 \\ HCl \ldots\ldots\ldots\ldots HCl \end{array}\right\} = \text{Chlorwasserstoffsäure}$$

$$\text{6 At. Chlor } (Cl) \ldots \left\{\begin{array}{l} Cl^3 \\ Cl^3 \ldots\ldots\ldots\ldots 3\,HCl \end{array}\right\}$$

Die Zusammensetzung des Chlorstickstoffs ist übrigens nicht ganz festgestellt, und es ist sehr leicht möglich, sogar wahrscheinlich, dass er neben Stickstoff und Chlor auch noch Wasserstoff enthält.

Auf eine gefahrlose Weise kann er dargestellt und seine Explosionsfähigkeit mit Terpentinöl gezeigt werden durch Zersetzung des Salmiaks auf electrolytischem Wege, Fig. 79. In das Glas-

gefäss *A*, in welchem sich eine Lösung von Salmiak befindet und auf die eine dünne Schichte von Terpentinöl *t* gegossen wird, bringt man 2 Platinbleche, von denen das eine *a* zum electro-positiven, das andere *b* zum electro-negativen Pol einer stärkeren Batterie geht. An dem Bleche *a* scheidet sich der Chlorstickstoff aus, bei *b* Wasserstoffgas und Stickgas.

$$\begin{array}{ll} & \left\{\begin{array}{ll} N \ldots\ldots & N\,Cl^3 \\ N^2 \ldots\ldots & 2\,N \\ Cl^3 \ldots & \\ H^{12} \ldots\ldots & 12\,H \end{array}\right. \begin{array}{l} \text{electro-negativ} \\ \left.\begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array}\right\} \text{electro-positiv} \end{array} \\ \begin{array}{l} 3 \text{ Mol. Salmiak} \\ (3\ (N\,H^3,\ H\,Cl)) \end{array} & \end{array}$$

Die sehr kleinen Tröpfchen des Chlorstickstoffs werden in die Höhe gerissen, kommen mit dem Terpentinöl, welches sich auf der Salmiaklösung befindet, in Berührung und bilden kleine gefahrlose Explosionen.

Jodstickstoff
(*Jodure d'azote*).

Die Benennung ist eigentlich unrichtig, da nach den Untersuchungen von *Bunsen* diese Verbindung als ein Molecül betrachtet werden muss, welches als nähere Bestandtheile Jodstickstoff und Ammoniak enthält ($N\,H^3 + N\,J^3$).

Dieser Körper bildet sich durch die Einwirkung von Ammoniak auf fein zertheiltes Jod. Die zweckmässigste Art seiner Darstellung ist die, dass man eine alkoholische Lösung von Jod mit einer von Ammoniak mengt; es schlägt sich hierbei die Verbindung als ein schwarzes Pulver nieder, welches man durch Filtration trennt, das feuchte Filtrum vom Trichter herunternimmt, in kleinere Stücke zerreisst, auf denen nur geringe Mengen der Verbindung bleiben dürfen und auf Fliesspapier trocknen lässt. So lange der Jodstickstoff feucht ist, explodirt er nur, wenn er zwischen zwei harten Körpern stärker gerieben wird; wenn er ganz trocken ist, reicht hierzu die Berührung mit der Fahne einer Feder hin. Bei seiner Zersetzung bilden sich zunächst Stickgas und Jodwasserstoffsäure ($H^3\,N,\ N\,J^3 = 3\,H\,J + 2\,N$). Bei der eintretenden hohen Temperatur muss die Jodwasserstoffsäure aber ebenfalls wieder zersetzt werden.

Höchst wahrscheinlich hat der Chlorstickstoff eine ähnliche Zusammensetzung wie diese Verbindung.

Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft (ἀτμὸς Dunst, σφαῖρα Kugel), welche den Erdball umgibt, hat zunächst dadurch eine grosse Bedeutung, dass sie die Vermittlerin der zum Bestehen der organischen Welt unentbehrlichsten Processe ist, also das Leben ohne dieselbe unmöglich wäre.

Die atmosphärische Luft ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gasgemenge, welches sich rücksichtlich der Ausdehnbarkeit durch die Wärme wie die übrigen Gase verhält, d. h. die Luft dehnt sich mit der Temperatur gleichmässig aus und die Ausdehnung beträgt für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers $\frac{1}{274}\left(\frac{366}{100000} = 0{,}00366\right)$, demnach würden z. B.

274 CC. Luft bei		0^0. und umgekehrt:	274 CC. Luft bei		0^0
zu 275	„	„ $+ 1^0$.	zu 273	„	„ $- 1^0$
284	„	„ $+ 10^0$.	264	„	„ $- 10^0$

Die atmosphärische Luft wird von der Erde angezogen (sie ist schwer) und übt daher einen Druck aus, welcher von unten nach oben abnimmt. Dieser Druck wird durch eine Quecksilbersäule gemessen, welche derselben das Gleichgewicht hält (Barometer).

Der mittlere Barometerstand an der Meeresoberfläche auf den 45sten Breitegrad und 0^0 Temperatur reducirt, beträgt 0,762 Meter (= 337,80 pariser Linien), somit ist der mittlere Druck der Atmosphäre auf 1 Quadratcentimeter = 1036,07 Grm.

Bei Messungen, bei denen der Druck der Atmosphäre als Einheit angenommen wird, bedient man sich gerader Zahlen, und zwar in

Deutschland = 28 Zoll (= 336 pariser Linien = 0,758 Meter),
Frankreich = 0,760 Meter (= 366,905 pariser Linien = 28,07 Zoll),
England = 30 englische Zoll (= 337,784 pariser Linien = 28,15 Zoll = 0,762 Meter).

Nach der deutschen Annahme beträgt folglich der Druck auf 1 Quadratcentimeter Fläche = 1030,55 Grm. (= 2,061 Zollpfund).

Nach dem *Mariotte*'schen Gesetze, wornach die Dichte der

Gase proportional dem auf sie lastenden Drucke ist, nimmt die Dichtigkeit der Atmosphäre in folgender Weise ab:

Höhe über Meere. Meter.	Badische Fusse.	Dichte.
0	An der Meeresoberfläche	= 1
4355	14517	$\frac{1}{2}$
8710	29034	$\frac{1}{4}$
13065	43541	$\frac{1}{8}$
17420	58068	$\frac{1}{16}$
21775	72576	$\frac{1}{32}$
26131	87094	$\frac{1}{64}$

Ein Liter (1000 C.C.) atmosphärische Luft wiegt bei 0^0 und 0,760 Meter Druck 1,2991 Grm. (*Biot* und *Arago*); dasselbe Volumen Wasser (bei $+ 4^0$) 1000 Grm., und dasselbe Volumen Quecksilber 13550 Grm.

Das spec. Gewicht der atmosphärischen Luft dient als Einheit zur Vergleichung der spec. Gewichte der übrigen gasförmigen Körper. Nach Obigem verhalten sich somit die spec. Gewichte der atmosphärischen Luft zu der des Wassers und des Quecksilbers wie 1 : 770 : 10430.

Die Atmosphäre besitzt eine Grenze, welche da liegen muss, wo die Centrifugalkraft und die Anziehung der Lufttheilchen zur Erde einander das Gleichgewicht halten (*Laplace*). Die Höhe der Atmosphäre beträgt über dem Aequator beiläufig 175000 und über den Polen 132000 Fuss.

Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas, Kohlensäure und Wassergas.

Ueber das Verhältniss des Sauerstoffs und Stickgases sind von vielen Forschern an den verschiedensten Orten Untersuchungen angestellt worden, deren Ergebniss dahin geht, dass, in runder Zahl ausgedrückt, 21 Raumtheile Sauerstoff auf 79 Raumtheile Stickgas, oder 23 Gewichtstheile Sauerstoff auf 77 Gewichtstheile Stickgas in 100 Theilen Luft enthalten sind. Das Verhältniss dieser beiden Gase erleidet zwar sehr geringe, immerhin aber merkliche Veränderungen, und der Sauerstoffgehalt der Luft von den verschiedensten Theilen der Erde schwankt nach den neuesten, sehr genauen und zahlreichen von *Regnault* angestellten Analysen gewöhnlich nur zwischen 20,9 bis 21 Raum-

theilen. In heissen Ländern sinkt aber der Sauerstoffgehalt mitunter bis auf 20,3.

Die Kohlensäure-Menge ist zwar gering, indem sie im Mittel nur 4 Raumtheile in 10000 Raumtheilen Luft beträgt (= 0,0004), doch können locale Vermehrungen eintreten; so fand *Levy* in St. Fé de Bogota in den Monaten August und September bis zu 47 Raumtheilen Kohlensäure in 10000 Raumtheilen Luft, während sie in den übrigen Monaten ebenfalls nur 4 Raumtheile enthielt.

Die Gleichförmigkeit der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft rücksichtlich ihres Sauerstoff- und Stickstoffgehalts, sowie auch die Erscheinung, dass die Kohlensäure auf eine sehr geringe Menge beschränkt bleibt, obgleich sie in so bedeutenden Quantitäten in vulkanischen Gegenden dem Boden entströmt, mit einzelnen Wassern auf die Erdoberfläche kommt und hier in die Atmosphäre verdunstet, obgleich sie ferner durch die so manchfachen Oxydationsprocesse kohlenstoffhaltiger Verbindungen, wie Verbrennungen, Athmungsprocesse etc. gebildet wird, erklärt sich durch die Fähigkeit der Pflanzenwelt, die Kohlensäure zu zersetzen, den Kohlenstoff zur Bildung organischer Verbindungen zu verwenden und den Sauerstoff an die Atmosphäre zurückzugeben; ferner durch das Bestreben der Gase, sich gleichförmig zu mengen, wodurch, wenn auch local ein Gas in vermehrter Menge vorkommt, sehr bald die Diffusion ausgleichend auftritt; endlich vermittelt die beständige Bewegung in der Atmosphäre die gleichmässige Mengung.

Die geringen Schwankungen, welche die Kohlensäure rücksichtlich der Menge ihres Vorkommens in den verschiedenen Tages- und Jahreszeiten, sowie auch nach den verschiedenen Höhen der Orte darbietet, lassen sich aus der geringern oder grössern Intensität der Vegetation erklären; so fand *Saussure* durchgängig mehr Kohlensäure bei Nacht wie bei Tag, mehr im Winter als im Sommer, mehr in der Tiefe als auf grösseren Höhen, also eine stete Anhäufung von Kohlensäure, wo die Vegetation zurücktritt. Für die Zunahme der Kohlensäure mit zunehmender Höhe bis zu 10000 Fuss sprechen auch die von den Gebrüdern *Schlagintweit* in den Alpen angestellten Versuche, die in dieser Höhe gegen 8 Raumtheile in 10000 Theilen Luft fanden.

Das Wassergas ist ein constanter Bestandtheil der atmosphärischen Luft, dessen Vorhandensein sich aus der Verdunstungsfähigkeit desselben bei allen Temperaturen erklärt. Die Menge von Wassergas, welches die Atmosphäre aufzunehmen vermag, hängt nicht von den Gasen derselben ab, sondern richtet sich lediglich nach der Temperatur, weil mit zunehmender Wärme sowohl das Verdunstungsvermögen des Wassers sich steigert, als auch jene Menge vermehrt wird, welche Gasgestalt zu behalten vermag. Hat bei einer gewissen Temperatur die Luft sich bis zur Sättigung mit Wassergas beladen, und tritt nun Temperaturerniedrigung ein, so muss ein Theil dieses Wassers sich tropfbar flüssig ausscheiden, weil die Wärme nicht mehr ausreicht, die ganze Quantität in Gasform zu erhalten, nicht aber weil die Anziehung der Luft zum Wassergase mit abnehmender Temperatur abnimmt.

Die Ermittlung des Wassergehalts der atmosphärischen Luft ist die Aufgabe der Hygrometrie. Am genauesten geschieht sie, wenn man die Luft abkühlt und die Temperatur beobachtet, bei welcher dieselbe das Wasser in tropfbarflüssiger Form abzugeben beginnt (Thaupunkt). Da für jeden Temperaturgrad die Menge des Wassers bekannt ist, welche Gasgestalt zu behalten vermag (Tension), so kann hiernach die in der Luft enthaltene absolute Wassermenge berechnet werden.

Ausser diesen Gasen kommt noch kohlensaures Ammoniak in höchst geringen Mengen vor.

Verbrennung.

Unter Verbrennung im Allgemeinen versteht man eine jede von Licht- und Wärmeentwicklung begleitete chemische Verbindung der Körper; im engern Sinne aber nur die unter den genannten Erscheinungen auftretenden Verbindungen der Körper mit Sauerstoff.

Geschichte der Verbrennung.

In den ältesten Zeiten hielt man das Feuer für ein Element, welches bei der Verbrennung die Körper verzehrt; später nahm

man in demselben ein verbrennliches Princip an, welches die damaligen Chemiker für identisch mit dem Schwefel hielten; daher der Satz: *ubi ignis et calor, ibi sulphur.* Andere (namentlich *Becher* 1635—1666) nannten dieses Princip „Fettigkeit“ oder „fette Erde“ (*terra pinquis*).

Stahl (1660—1734) sprach zuerst die Meinung aus, dass der Schwefel denselben verbrennlichen Stoff enthalte, wie die Metalle, und nannte diesen Phlogiston. Er stellte die erste Theorie der Verbrennung auf, welche unter dem Namen der „phlogistischen“ gegen 70 Jahre lang die einzig giltige war. Nach dieser sind alle brennbaren Substanzen Verbindungen der Körper mit Phlogiston, und es besteht das Wesen der Verbrennung in der Trennung desselben von den Körpern.

Die schon frühe erkannte Nothwendigkeit der Betheiligung der atmosphärischen Luft an den Verbrennungserscheinungen erklärte man damit, dass das Phlogiston bei seiner Trennung sich auf einen anderen Körper übertragen müsse, welcher zugleich mit sehr grosser Verwandtschaft zu ihm begabt sei, und ein derartiger wäre die Luft.

Zwar hatte man beobachtet, dass, wenn Metalle an der Luft verbrennen (verkalken), dieselben an Gewicht zunehmen; man behalf sich aber bei der Erklärung dieser Erscheinung mit der Annahme, dass das Phlogiston ein negatives Gewicht besitze, somit Körper, mit Phlogiston verbunden, weniger wiegen als ohne dasselbe.

Lavoisier (geb. 1743, † 1794 auf dem Schaffot), welcher die bei der Verbrennung auftretenden Körper (Verbrennungsprodukte) genau beobachtete und bei seinen Versuchen den Gebrauch der Waage einführte, entwickelte zuerst die richtige Theorie der Verbrennung, welche im Wesentlichen die noch jetzt giltige ist, und die seiner Zeit im Gegensatz zum Phlogiston die „antiphlogistische“ genannt wurde.

Durch schlagende Versuche wiess er noch vor Entdeckung des Sauerstoffs durch *Priestley* und *Scheele* (1774 und 1775) nach, dass ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft sich bei der Verbrennung mit den Körpern oder den Bestandtheilen derselben verbinde, und dass das Gewicht der Verbrennungsprodukte genau so viel betrage, wie das Gewicht der verbrannten Substanz

plus dem Gewichte der verbrauchten Luft. Als den die Verbrennung unterhaltenden, in der Luft vorhandenen Körper erkannte er das Sauerstoffgas, und da er ferner der Meinung war, dass derselbe allein mit den Körpern Säuren zu bilden vermöge, nannte er ihn Oxygène (ὀξὺς, sauer und γεννάω, ich erzeuge); daher der deutsche Name Sauerstoff.

I. *Verbrennung auf Kosten von freiem Sauerstoffgase.*

Manche Körper entzünden sich, sobald sie an die atmosphärische Luft gelangen, von selbst; solche nennt man Pyrophore (Selbstzünder), z. B. selbst entzündlicher Phosphorwasserstoff, fein zertheilte Metalle oder Schwefelmetalle.

Einen Pyrophor, dessen Entzündlichkeit auf der Gegenwart von fein vertheilten Schwefelmetallen beruht, erhält man durch gelindes Glühen gleicher Gewichtstheile von schwefelsaurem Kali und Kienruss. Es bilden sich Schwefelkalium und entweichendes Kohlenoxydgas ($KO, SO^3 + 4C = KS + 4CO$). Da aber ein Ueberschuss der Kohle hinzugefügt wurde, so besteht die geglühte Masse aus Schwefelkalium und Kohle. Durch letztere wird das Schwefelkalium in feiner Zertheilung erhalten.

Die Darstellung des Pyrophors kann in Medizingläsern vorgenommen werden, welche mit dem Gemenge gefüllt, in Sand gestellt und so lang erwärmt werden, als Kohlenoxydgas entweicht, welches an seiner Entzündbarkeit und der blauen Farbe seiner Flamme erkannt wird. Hört die Gasentwicklung auf, so schliesst man die Gläser durch Pfropfen von Kreide, lässt erkalten und ersetzt dann jene durch gut schliessende Korke. Die Darstellung kann aber auch in hessischen Tiegeln geschehen, deren Inhalt nach Vollendung der Zersetzung so heiss wie möglich in erwärmte Flaschen mittelst eines ebenfalls vorgewärmten Trichters mit weiter Mündung entleert wird, und die dann gut verkorkt werden. Beim Umfüllen entzündet sich hierbei allerdings ein Theil des Pyrophors, doch bleibt beim raschen Arbeiten der grösste Theil unverbrannt.

Weitaus die meisten Körper entzünden sich aber an der Luft nicht von selbst, sondern müssen durch von aussen zugeführte Wärme bis auf die Temperatur gebracht werden, bei

welcher sie für sich, oder wenn es zusammengesetzte Körper sind, ihre Bestandtheile sich mit dem Sauerstoff zu verbinden anfangen. In diesem Vorwärmen besteht die Operation des Anzündens.

Die Temperatur, bei der die Körper in Verbindung mit Sauerstoff treten, ist bei verschiedenen Körpern verschieden; so entzündet sich der Phosphor schon bei 60°; der Schwefel bei 250° und Eisen erst bei einer die Weissglühhitze (1300 — 1400°) noch übersteigenden Temperatur.

a) Verbrennung einfacher Körper.

Da die Verbrennung in der atmosphärischen Luft vom Sauerstoff derselben abhängt, so ist es begreiflich, dass die Intensität derselben zunehmen muss, wenn man statt atmosphärischer Luft reines Sauerstoffgas anwendet.

Indem die Elemente an der Luft oder in reinem Sauerstoffgase verbrennen, bilden die meisten derselben nur eine Sauerstoffverbindung (Verbrennungsprodukt); andere bilden, je nachdem sie bei niederer oder höherer Temperatur verbrennen, mehrere Sauerstoffverbindungen (Oxydationsstufen). So bildet Phosphor, wenn er an der Luft raucht, phosphorige Säure (PO^3), wenn er dagegen mit Flamme brennt, Phosphorsäure (PO^5).

Beim Verbrennen von Schwefel in Sauerstoffgas bildet sich schweflige Säure, welche durch den Geruch erkannt und durch sonstige Reactionen nachgewiesen werden kann.

Die Kohle verbrennt zu Kohlensäure. Führt man die Verbrennung in einer Glocke aus, so sieht man, dass die entstandene Kohlensäure genau den nämlichen Raum, wie das zur Verbrennung verwendete Sauerstoffgas einnimmt. Schüttelt man nachher den Inhalt der Glocke mit Kalkwasser, so kann man die Kohlensäure durch die Bildung von kohlensaurem Kalk nachweisen, welcher, als im Wasser unlöslich, die Flüssigkeit trübt.

Verbrennt man Phosphor in Sauerstoffgas, so bilden sich dicke weisse Nebel von Phosphorsäure. Ist die Glocke durch Wasser abgesperrt, so löst sich die Phosphorsäure in demselben nach und nach auf, die Glocke klärt sich und in dem Wasser kann die Phosphorsäure durch ihre Reactionen erkannt werden.

Eisen bildet bei seiner Verbrennung Oxyduloxyd ($FeO + Fe^2O^3$). Diesen Versuch kann man in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Glocke anstellen, Fig. 80, in welche man einen Eisendraht einführt, an dessen unterem Ende ein Stück brennender Zunder befestigt wird;*) oder man kann diese Verbrennung zeigen, indem man auf die Röhre *a* des mit Sauerstoff gefüllten Gasometers, Fig. 81, eine Düse *b* aufsetzt, dann das Gas durch Oeffnen des Hahns auf den Docht einer Spirituslampe *c* leitet und in die entstehende spitzige Flamme *o* einen Eisendraht hält. Dieser kommt bald zum Weissglühen und fängt dann unter Funkensprühen zu brennen an. Entfernt man in diesem Zeitpunkte die Spirituslampe, so brennt das Eisen im Sauerstoffstrome fort.

Verbrennung unter Wasser. Leitet man einen Strom von Sauerstoffgas aus einem Gasometer auf unter heissem Wasser befindlichen und dadurch geschmolzenen Phosphor, Fig. 82, so entzündet sich derselbe und verbrennt mit grosser Lebhaftigkeit. Hierbei bildet sich immer neben Phosphorsäure auch amorpher Phosphor, der in rothen Flocken auftritt und früher für Phosphoroxyd (P^2O) gehalten wurde.

b) Verbrennung zusammengesetzter Körper.

Vollständige Verbrennung.

Brennen zusammengesetzte Körper unter gehörigem Zutritt von Sauerstoffgas, so bilden die denselben constituirenden Elemente dieselben Verbrennungsprodukte, als wenn sie im isolirten Zustande verbrannt worden wären. So bildet z. B. 1 Mol. ölbildendes Gas (C^4H^4) (siehe S. 92) 4 Mol. Kohlensäure ($4\ CO^2$) und 4 Mol. Wasser ($4\ HO$), es erfordert daher zu seiner vollständigen Verbrennung 12 At. Sauerstoff. Ebenso bildet Sumpfgas (C^2H^4) bei seiner vollständigen Verbrennung 2 Mol. Kohlensäure und 4 Mol. Wasser; und braucht somit 8 At. Sauerstoff.

---

*) Auf den Boden der mit Wasser gefüllten Glasschale, durch welche die Glocke abgesperrt wird, bringt man eine Schichte Sand, damit dieselbe durch die herabfallenden glühenden Kugeln von Eisenoxyduloxyd nicht zersprengt wird.

Unvollständige Verbrennung.

Hat der Sauerstoff aber zu einem brennenden, zusammengesetzten Körper nur beschränkten Zutritt, so verbrennt der verbrennlichste Bestandtheil zunächst und in vorwiegender Menge. Zündet man z. B. Schwefelwasserstoff an, welcher sich in einem hohen engen Cylinder befindet, so verbrennt der Wasserstoff zu Wasser, ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure, ein grosser Theil des Schwefels aber wird ausgeschieden ($HS + O = HO + S$). Verbrennt ölbildendes Gas bei unvollständig zutretendem Sauerstoff, so verbrennt vorzugsweise nur dessen Wasserstoff und ein Theil seines Kohlenstoffs wird ausgeschieden ($C^4H^4 + O^4 = 4C + 4HO$).

Wenn die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und wenig Sauerstoff bestehenden Molecüle der Leuchtmaterialien bei mangelndem Luftzutritte verbrennen, so verbindet sich hauptsächlich nur der Wasserstoff, und kohlenstoffreichere Verbindungen (Russ) werden abgeschieden.

Einige Körper brennen, wenn sie einmal angezündet sind und hinreichender Sauerstoff vorhanden ist, fort, andere löschen aus, sobald die Erwärmung von aussen aufhört. Erstere sind solche, welche bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff so viel Wärme entwickeln, als nothwendig ist, um die Verbindung mit dem Sauerstoff einzuleiten. Die letzteren entbinden bei ihrer Verbrennung keine so hohe Temperatur und erlöschen daher, wenn die Wärmemenge von aussen her nicht vermehrt wird. Der Phosphor z. B., einmal angezündet, brennt fort, eine einzelne brennende Kohle erlischt aber sehr bald; dagegen brennt ein Haufen glühender Kohlen fort, weil die Wärme nicht ausstrahlen kann, sondern sich ansammelt.

Wird ein brennender Körper bis unter die Temperatur abgekühlt, bei welcher er sich mit dem Sauerstoff verbinden kann, so hört er auf zu brennen. Das Auslöschen eines brennenden Körpers kann daher bewirkt werden entweder durch Abkühlung (feuerlöschende Kraft des Wassers), oder durch Abhalten des Luftzutritts (Schliessung der Oeffnung, durch welche die Luft eindringen kann, Bedecken des Körpers mit Sand, Asche etc.), oder endlich durch Entfernen des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft (Anwendung von brennendem Schwefel bei Kaminbränden).

Hält man ein Metallnetz über eine Flamme, so schlägt diese nicht durch dessen Zwischenräume hindurch, weil vermöge der starken Abkühlung durch die Metallfäden, die Gase bei ihrem Austritt aus dem Netze die zu ihrer Verbindung mit dem Sauerstoffgase nothwendige Temperatur nicht mehr besitzen, folglich erlöschen müssen. Mit je höherer Temperatur ein Gas brennt, desto enger müssen die Maschen des Netzes sein, um das Brennen nach aussen zu verhüten. Auf diesem Verhalten beruht die Einrichtung der *Davy*'schen Sicherheitslampe, einer einfachen mit einem feinen Drahtnetze umgebenen Oellampe, Fig. 83, welche noch mit einer Vorrichtung versehen ist, um Oel nachfüllen und den Docht putzen zu können, ohne das Netz entfernen zu müssen. Betritt man mit dieser Lampe einen mit explosivem Gasgemenge gefüllten Raum, so entzündet sich dasselbe allerdings im Innern der Lampe, die Entzündung pflanzt sich aber nicht nach aussen fort, weil die Temperatur der Gase beim Durchgange durch das Netz so sehr erniedrigt wird, dass dieselbe nicht mehr ausreicht, eine Entzündung des ausserhalb der Lampe befindlichen Gasgemenges zu bewirken.

II. *Verbrennung auf Kosten von gebundenem Sauerstoff.*

Viele Oxyde vermögen unter gewissen Umständen ihren Sauerstoff an andere Körper abzugeben, wobei letztere auf dessen Kosten verbrennen; so verbrennt Schwefel mit chlorsaurem Kali gemengt durch den Sauerstoff desselben unter Explosion schon wenn das Gemenge durch einen heftigeren Schlag getroffen wird ($\dot{K}\dddot{Cl} + 3\,S = K\,Cl + 3\,SO^2$); Phosphor verbrennt in Stickoxydulgas ($N\,O$) mit derselben Intensität wie in reinem Sauerstoffgase; desgleichen brennt Phosphor im Stickoxydgas ($N\,O^2$), ebenso bewirkt letzteres mit Schwefelkohlenstoff gemengt und angezündet die Verbrennung desselben mit hellleuchtender weisser Flamme.

Erhitzt man Kalisalpeter ($\dot{K}\dddot{N}$) in einem Kolben zum Schmelzen und wirft dann ein Stückchen Kohle darauf, so entzündet sich diese bei einer gewissen Temperatur auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, dann wird aber, durch die hierbei auftretende

bedeutende Wärmeentwickelung, der Salpeter mit Lebhaftigkeit zersetzt und die Kohle verbrennt dann auf Kosten des Sauerstoffs des Salpeters; dabei bilden sich kohlensaures Kali, Kohlensäure und Stickgas ($2\,\dot{K}\,\dot{\dddot{N}} + 5\,C = 2\,\dot{K}\,\ddot{C} + 3\,CO^2 + 2\,N$). Nimmt man statt der Kohle ein Stückchen Schwefel, so beginnt wegen der grösseren Entzündlichkeit des Schwefels an der Luft die Verbrennung früher und ist lebhafter und leuchtender. Hierbei bildet sich schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Stickgas ($2\,\dot{K}\,\dot{\dddot{N}} + 4\,S = 2\,\dot{K}\,\dddot{S} + 2\,\ddot{S} + 2\,N$).

Diese beiden Verbrennungen auf Kosten des im Salpeter enthaltenen Sauerstoffs sind für die richtige Auffassung des Vorgangs bei der Explosion des Schiesspulvers wichtig.

III. *Verbrennung im Innern der Körper auf Kosten von Sauerstoff, den sie selbst enthalten.*

Manche wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Körper zeigen, wenn man von aussen Wärme auf sie einwirken lässt, die Erscheinung, dass ihr Wasserstoff auf Kosten ihres Sauerstoffs zu Wasser verbrennt und die andern vorhandenen Elemente sich zu andern Verbindungen lagern. So brennt das salpetersaure Ammoniak (*Nitrum flammans*) sehr rasch ab, wenn man es bis nahe zum Rothglühen erhitzt, indem der Wasserstoff des Ammoniaks mit einem Theile des Sauerstoffs der Salpetersäure Wasser bildet und zugleich das Stickgas mit dem übrigen Sauerstoff sich zu Stickoxydul verbindet.

Salpetersaures Ammoniak (NH^3, HO, NO^5)	N	$2\,NO$ Stickoxydul
	O^2	
	O^3	
	N	
	H^3	$3\,HO$ Wasser
	HO	HO Wasser

Erhitzt man saures chromsaures Ammoniak, so verbrennt der Wasserstoff des Ammoniaks mit einem Theil des Sauerstoffs der Chromsäure zu Wasser, es bildet sich Chromoxyd und Stickgas wird frei.

Saures chromsaures Ammoniak	Cr^2	C^2O^3	Chromoxyd
	O^3 . . .		
	O^3	$3HO$	Wasser
$(NH^3, HO, \dddot{Cr}^2)$	N	N	Stickgas
	H^3 . .		
	HO	HO	Wasser

Hierher gehört auch der sehr verwickelte Process der trockenen Destillation, wobei die von aussen wirkende Wärme das Entstehen verschiedener Oxyde der vorhandenen Elemente, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Wasser auf Kosten des in diesen Körpern enthaltenen Sauerstoffs bewirkt; zu gleicher Zeit bilden sich neue sauerstoffhaltige organische Molecüle (Holzgeist, Essigsäure etc.) und endlich auch sauerstofffreie Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Ammoniak etc.).

Bei der Verbrennung auftretende Temperaturen.

Die Temperatur, welche die Körper bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff entwickeln, hängt ab:

1) Von der verzehrten Sauerstoffmenge. *Despretz* fand, dass 1 Pfund Sauerstoff bei seiner Vereinigung mit Wasserstoff, Kohle, Alkohol und Aether 28—29 Pfund (also gleiche Mengen) Wasser von 0^0 bis 100^0 zu erhitzen vermöge.

Die Zeit aber, in welcher diese Wärmemenge von verschiedenen Körpern bei ihrer Verbrennung abgegeben wird, ist sehr verschieden, so dass z. B. mit brennendem Wasserstoffgase der grösste Wärmeeffect hervorgebracht werden kann, da die Wärmeabgabe in kürzester Zeit stattfindet, somit schnell wiederholt werden kann. Durch das brennende Gemenge von 2 Raumtheilen Wasserstoffgas und 1 Raumtheil Sauerstoffgas vermag man die grösste künstliche Wärmeentwickelung hervorzurufen (Knallgasgebläse).

Alle Vorrichtungen, welche die Gase schon gemengt enthalten, wie z. B. die *Newman*'sche, sind immer gefährlich zu handhaben, obgleich, um eine Entzündung rückwärts zu verhüten, das Gas lange Röhren passiren muss, die mit feinen Drahtnetzen ausgefüllt sind, um die Abkühlung der Flamme so weit zu bewirken, dass eine Entzündung des Gasgemenges im Behälter nicht ein-

treten kann, also ganz wie bei der *Davy*'schen Sicherheitslampe (siehe S. 114).

Weit sicherer sind die Vorrichtungen, bei denen die beiden Gase vorher nicht gemengt sind, sondern es erst unmittelbar vor der Ausströmmündung werden, wodurch eine Explosion unmöglich wird. Fig. 84 ist die Zeichnung des *Daniell*'schen Hahns, welcher zu den Versuchen mit Knallgas sehr geeignet ist. Der Hahn *A* wird an einen Gasometer *H*, welcher mit Wasserstoffgas gefüllt ist, geschraubt. Bei Oeffnung desselben strömt das Gas in das Kästchen *a* und in die Düse *b*. Der Hahn *B* ist an den mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometer *O* geschraubt, aus dem beim Oeffnen das Gas durch die messingene Röhre *c*, dann durch die Kautschukröhre *d* (wodurch die Zusammenstellung des Apparats beweglich wird) in die Röhre *e*, welche in das Kästchen *a* eingeschraubt ist, strömt. Diese führt das Gas ebenfalls in die Düse *b*, in welcher die Mengung beider Gase erst eintreten kann. Oeffnet man den Hahn *A* und zündet das austretende Wasserstoffgas an, so brennt es mit der bekannten wenig leuchtenden Flamme auf Kosten des Sauerstoffs der Luft. Oeffnet man aber den Hahn *B*, so strömt das Sauerstoffgas in die Mitte des ausströmenden Wasserstoffgases, und beide Gase mengen sich in der Düse *b*. Das Wasserstoffgas verbrennt jetzt auf Kosten von freiem Sauerstoffgase, die Flamme verändert ihre Form, ist kleiner, leuchtender, und die entwickelte Wärme ist viel bedeutender. In dieser Flamme können Substanzen geschmolzen werden, wie Platin, Glimmer, Kieselsäure, Thonerde etc., welche in keinem Ofenfeuer schmelzen. Ein starker Eisendraht in die Flamme gebracht, erhitzt sich schnell zum Weissglühen und verbrennt dann unter lebhaftem Funkensprühen.

2) Von dem Aggregatszustand der auftretenden Verbrennungsprodukte. 1 Pfund Sauerstoff entwickelt bei seiner Verbindung mit Phosphor nach *Despretz* die doppelte Wärmemenge, wie bei seiner Verbindung mit Wasserstoff, Kohle etc., weil hierbei feste Phosphorsäure gebildet wird, bei den übrigen Körpern aber Gase, der gasförmige Aggregatszustand aber eine grosse Menge von Wärme bindet.

3) Beim Verbrennen eines Körpers auf Kosten des an einen andern Körper gebundenen Sauerstoffs stammt die Wärmemenge

nicht allein von der Verbindung mit Sauerstoff, sondern auch noch von jener her, welche frei wird bei der Trennung des Sauerstoffs von demjenigen Körper, an den er gebunden war. So wird beim Brennen von Kohle in Stickoxydulgas mehr Wärme frei, als beim Brennen in reinem Sauerstoffgas, weil hier noch die Wärme hinzu kommt, welche bei der Trennung des Stickstoffs vom Sauerstoff entwickelt wird (*Favre* und *Silbermann*). Aus demselben Grunde ist die Summe der frei werdenden Wärme, wenn Kohle oder Schwefel auf Kosten des im Salpeter enthaltenen Sauerstoffs verbrennen, bedeutender, als wenn dieses in freiem Sauerstoffgase geschieht. Die Kenntniss der bei der Verbrennung der Körper frei werdenden Wärme ist für die Schätzung des Brennwerths der Brennmaterialien, für die Berechnung des Raums, den die Gase bei der Explosion des Pulvers einnehmen etc., von Wichtigkeit. Als Einheit (Wärmeeinheit) wird diejenige Wärmemenge angenommen, welche nothwendig ist, die Temperatur von 1 Kilogrm. Wasser um 1^0 zu erhöhen.

Bei der Verbrennung untenstehender vier Elemente fanden die angegebenen Beobachter folgende Werthe, wobei die Zahlen die Gewichtstheile von Wasser angeben, welche durch die Verbrennung eines Gewichtstheils dieser Körper um 1^0 erhöht, oder die Anzahl von Graden, um welche die Temperatur eines Gewichtstheiles Wasser erhöht wurde.

Element.	Verbrennungsprodukt.	Wärmeeinheiten.	Beobachter.
Wasserstoff (H)	Wasser (HO)	21375	*Lavoisier*
		23640	*Despretz*
		24000	*Dalton*
		34743	*Dulong*
		34792	*Hess*
		36000	*Crawford*
Kohle (C)	Kohlensäure (CO^2)	3000	*Dalton*
		5175	*Crawford*
		5325	*Rumford*
		7167	*Dulong*
		7237	*Lavoisier*
		7912	*Despretz*
Phosphor (P)	Phosphorsäure (PO^5)	4500	*Dalton*
		7500	*Lavoisier*

Element.	Verbrennungsprodukt.	Wärmeeinheiten.	Beobachter.
Schwefel . . (S)	Schweflige Säure . (SO^2)	1500 . .	*Dalton*
		2571 . .	*Hess*
		2601 . .	*Dulong*

Lichtentwicklung.

Die Flamme brennender Körper leuchtet entweder wenig, oder mehr oder weniger stark. Körper, die bei ihrer Verbrennung nur gasförmige Produkte bilden, brennen mit wenig leuchtender Flamme, wie Wasserstoffgas, Weingeist etc.; bringt man aber in diese Flamme einen festen Körper, so wird derselbe zum Glühen erhitzt und die Flamme dadurch leuchtend. Je intensiver die bei der Verbrennung auftretende Wärme ist, in ein um so stärkeres Glühen werden die in der Flamme befindlichen oder hineingebrachten festen Körper versetzt und um so leuchtender wird die Flamme. Bringt man einen Platin- oder Eisendraht in die wenig leuchtende Flamme des Wasserstoffgases, so wird diese leuchtend.

Die grösste Lichtintensität kann aber dadurch erzeugt werden, dass man den Strom brennenden Knallgases auf einen Cylinder von Kalk leitet (*Drummond*'sches Licht). Die Lichtentwicklung wird hier dadurch vermehrt, dass der glühende Kalk an und für sich bedeutend leuchtet.

Soll nach diesem eine Flamme leuchtend sein, so müssen in einem Theile derselben sich feste in glühendem Zustande begriffene Körper befinden, weil das Leuchten von dem Glühen der Corpuscularatome abhängt. Die Gase leuchten, wenn sie noch so sehr erhitzt werden, wenig, weil in einer gegebenen Masse nur eine geringe Anzahl von Corpuscularatomen enthalten ist.

Farbe der Flamme.

Die Flamme ist bei verschiedenen brennenden Körpern verschieden gefärbt; so brennt Weingeist mit bläulicher Flamme; dadurch dass man Kochsalz hineinbringt, wird die Flamme gelb, durch den Zusatz von salpetersaurem Strontian roth, durch Borsäure grün etc. Von diesen Substanzen macht man in der Feuerwerkerei zur Färbung der Lichter Anwendung.

Vorgang beim Brennen der Leuchtmaterialien.

Die Leuchtmaterialien sind entweder das aus Steinkohlen, Fetten oder Harzen durch trockene Destillation gewonnene Leuchtgas, oder es sind sehr kohlenstoff- und wasserstoffreiche organische Verbindungen, wie Talg, Stearin, Stearinsäure, Wachs und Oel (somit sämmtlich Fette oder fette Säuren). Für sich brennen sie nur schwer fort, deshalb bedient man sich des Dochts, in welchem das durch die Wärme des anzündenden Körpers zum Schmelzen gebrachte Material wie in Capillarröhren in die Höhe steigt. Die vorhandene Wärme zersetzt diese Körper, wie bei der trockenen Destillation, die hierbei entstandenen Gase steigen in die Höhe und da, wo der Sauerstoff der Luft Zutritt hat, verbrennen dieselben zu Kohlensäure und Wasser. Im Innern der Flamme findet keine Verbrennung statt, weil dort kein Sauerstoff hinzutreten kann. Hält man über eine Flamme ein Drahtnetz, Fig. 85, so wird dieselbe abgestumpft, und dabei kann man erkennen, dass die Flamme aus einem Kegel besteht, dessen Inneres *a* dunkel ist, weil hier keine Verbrennung vor sich gehen kann, und dass dieser von einem schmalen brennenden Ringe *b* umgeben ist.

An der Flamme eines brennenden Lichtes, welche beiläufig eine kegelförmige Gestalt zeigt, in dessen Basis der Docht hineinragt, lassen sich folgende Theile unterscheiden:

1) ein dunkler auf dem Dochte aufsitzender Kegel *a*, Fig. 86, welcher aus den entstandenen und noch nicht zur Verbrennung gelangten Gasen gebildet ist;

2) der leuchtende Theil der Flamme, *b*, welcher den dunkeln Kegel umgibt und nach oben sich zuspitzt. In diesem Theile der Flamme gelangen nun die Gase zur theilweisen Verbrennung, weil aber der Sauerstoffzutritt nicht vollständig ist und die verbrannten Substanzen zusammengesetzte Körper sind, so verbrennt hauptsächlich nur der Wasserstoff derselben, kohlenstoffreichere Verbindungen (Russ) werden ausgeschieden, und diese durch die Wärme der Flamme in mehr oder weniger glühenden Zustand versetzt. Je mehr ihrer sind und je heftiger sie glühen, desto leuchtender wird die Flamme;

3) aus einem wenig leuchtenden schmalen Saume *c*, welcher den leuchtenden Kegel *b* umgibt. Hier ist die Verbrennung, da

der Sauerstoff ungehindert hinzutreten kann, mehr oder weniger vollständig. Ein Theil des bei *b* ausgeschiedenen Russes verbrennt hier zu Kohlensäure und Wasser;

4) am untern Theil der Flamme bei *d* wird die bläuliche Färbung durch die zuströmende kalte Luft bewirkt.

Dass im Innern der Flamme unverbrannte Gase, herstammend von den durch die Wärme zersetzten zur Verbrennung verwendeten Substanzen, sich befinden, kann durch folgenden, in Fig. 87 erläuterten Versuch dargethan werden. Der Kork der mit Wasser gefüllten Flasche *A*, welche am Boden eine mit einem Hahn *a* versehene Oeffnung besitzt, ist doppelt durchbohrt zur Aufnahme der Trichterröhre *b*, welche fast bis auf den Boden der Flasche reicht und zum Nachfüllen des Wassers dient, und ferner der rechtwinklig gebogenen Röhre *d*, von welcher ein Ende gerade bis unter den Kork hindurchgeht, während das andere *e* etwas dünner ausgezogen ist. Oeffnet man den Hahn *a* und lässt das Wasser langsam ausfliessen, so bildet sich eine Aspiration, indem die Luft bei *e* eindringt. Bringt man nun die Mündung *e* der Röhre *d* in den dunkeln Kegel eines brennenden Lichtes, so werden die darin vorhandenen Gase aspirirt und sammeln sich in der Flasche an. Da einzelne derselben leicht coërcibel sind, so werden diese condensirt und bilden in der Flasche dicke Nebel. Nachdem die Flasche mit den Verbrennungsprodukten angefüllt ist, schliesst man den Hahn *a*, entfernt das Licht und giesst durch die Trichterröhre Wasser ein, welches die Gase zur Mündung *e* herausdrängt, wo sie angezündet werden können.

Bringt man in das Innere einer Flamme ein leicht reducirbares Metalloxyd, so verbrennt ein Theil der Gase auf Kosten des Sauerstoffs desselben, und dieses wird reducirt; daher heisst dieser Theil der Flamme „Reductionsflamme“. Bringt man hingegen ein leicht oxydirbares Metall in die äussere Flamme, so wird durch die frei werdende Wärme die Verbindung desselben mit dem Sauerstoff der Luft vermittelt, und diese heisst deshalb „Oxydationsflamme“.

Von dieser Oxydation und Reduction durch die verschiedenen Theile der Flamme wird bei Versuchen mit dem Löthrohr Anwendung gemacht. Bläst man mit dem Löthrohr in die Flamme, so erhält diese eine spitzige Form, die Verbrennung wird voll-

ständiger, die Hitze intensiver, daher seine Anwendung zum Löthen. Die Verbrennung geschieht im Innern der Flamme auf Kosten der eingeblasenen, am äussern Theile durch die äussere Luft. Im Innern derselben bildet sich durch Reduction der zuerst entstandenen Kohlensäure, bei der grossen Menge vorhandenen Kohlenstoffs, Kohlenoxydgas, und dieses wirkt auf gewisse Metalloxyde reducirend; in der äussern Flamme werden diese Metalle durch den Sauerstoff der Luft wiederum oxydirt.

Die reducirende Wirkung des Innern der Flamme und die oxydirende der äussern kann man durch folgenden Versuch deutlich zeigen: Fig. 88. *a* ist ein kleiner, auf der äussern Seite mit Kupferoxyd überzogener gläserner Kolben *), der über einer Spirituslampe *b* mit etwas weitem *Argand*'schem Brenner befestigt ist. Wird die Flamme der Lampe durch Hinaufschrauben des Dochtes vergrössert, so dass dieselbe den Kolben umgibt, so wird das Kupferoxyd reducirt und das Kupfer erscheint mit metallischer Oberfläche. Schraubt man hingegen den Docht herunter, so kommt das heisse Metall mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung, es oxydirt sich wieder und zeigt hierbei ein auf Interferenzen beruhendes Farbenspiel, indem die Oxydschichte eine verschiedene Dicke annimmt.

Wenn eine hell leuchtende Flamme erhalten werden soll, müssen also die folgenden Bedingungen vorhanden sein:

1) in einem Theile der Flamme müssen feste Körper suspendirt sein, also dieser Theil muss russen;

2) diese suspendirten ausgeschiedenen festen Körper müssen bis zu einer möglichst hohen Temperatur erhitzt werden, deshalb darf die ausgeschiedene Russmenge nicht zu bedeutend sein, sonst entzieht diese der Flamme zu viele Wärme. Mit je russenderer Flamme ein Körper somit brennt, desto mehr muss Luft zugeleitet werden;

3) der ausgeschiedene glühende Russ muss in den äussern Theilen der Flamme möglichst vollständig verbrannt werden.

Brennt ein Körper bei richtigem Verhältniss des Luftzutritts

---

*) Man erhält diesen Ueberzug, indem man den Kolben mit frisch gefälltem Kupfercyanid überstreicht, dieses trocknen lässt, und dann den Kolben über der Lampe ausglüht.

mit leuchtender Flamme, so geht das Leuchtvermögen verloren, wenn durch bedeutende Vermehrung der Luftquantität die Verbrennung von allen Seiten vollständig geschieht.

Das aus Steinkohlen gewonnene Leuchtgas brennt mit bedeutender Lichtintensität, wenn ausströmendes Gas und zutretende Luft gehörig regulirt sind. Mengt man aber das Gas mit einer Quantität von Luft, welche zur vollständigen Verbrennung ausreicht, lässt das Gasgemenge durch ein feines Drahtnetz ausströmen und zündet es an, so brennt es mit sehr wenig leuchtender Flamme, ganz ähnlich dem brennenden Weingeiste. Eine solche Einrichtung besteht an den in den Laboratorien gebräuchlichen Lampen, welche zum Kochen und Glühen, nicht zur Beleuchtung, benützt werden, z. B. bei der *Hofmann*'schen, Fig. 89. Bei dieser sitzt über dem Brenner *a* ein weiter hoher Cylinder *b*, der oben durch ein Drahtnetz *c* geschlossen ist; lässt man durch Oeffnen des Hahns das Gas ausströmen, so mengt sich dasselbe in diesem mit einer grossen Quantität von Luft, und zündet man nun dasselbe über dem Netze, welches die Entzündung nach abwärts durch Abkühlung verhütet, an, so brennt dasselbe sehr vollständig mit bedeutender Wärmeentwicklung, leuchtet aber sehr wenig. Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch an der mit Leuchtgas gespeisten *Peclet*'schen Glasbläserlampe; die leuchtende Kraft derselben geht beinahe ganz verloren, sobald durch den Blasbalg eine bedeutende Quantität Luft zugeführt wird.

Verbrennungserscheinungen auf Kosten anderer Elemente als des Sauerstoffs.

Bei den Eigenschaften des Schwefelgases wurde gezeigt, wie ein Kupferdraht auf Kosten desselben verbrennt, und dass das Verbrennungsprodukt Schwefelkupfer ist; desgleichen dass Phosphor und Antimon in Chlorgas verbrennen, und Chlorphosphor und Chlorantimon gebildet werden. Auch sieht man bei diesen Verbrennungen, dass die zwei letztgenannten Körper sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgas entzünden, sich somit pyrophorisch verhalten, beim Brennen des Kupfers im Schwefelgas aber eine Temperatur nothwendig ist, bei welcher der Schwefel Gasform annimmt.

Auch das ölbildende Gas ($C^4 H^4$) kann auf Kosten von Chlor verbrannt werden. Füllt man einen hohen Cylinder zu $^2/_3$ mit ölbildendem Gas und zu $^1/_3$ mit Chlor und zündet das Gemenge rasch an *), so brennt dasselbe mit sehr stark russender Flamme ab, weil die Chlormenge nur ausreicht, den verbrennlichsten Bestandtheil des ölbildenden Gases, nämlich den Wasserstoff zu verbrennen ($C^4 H^4 + 4\ Cl = 4\ C + 4\ H\ Cl$), also ganz ähnlich, wie wenn ölbildendes Gas auf Kosten von Sauerstoff verbrennt, dessen Menge nur zur Verbrennung des Wasserstoffs desselben ausreicht. Die Erscheinung der Russbildung ist aber bei diesem Versuche bedeutender, weil das Chlor unter diesen Umständen keine Verwandtschaft zur Kohle besitzt.

Dass die Verbrennung eines Körpers durch Chlor und Sauerstoff zugleich geschehen könne und die leuchtende Kraft einer Flamme davon abhängt, dass feste Körper im glühenden Zustande sich in derselben befinden, kann durch folgenden Versuch dargethan werden. In der Flasche *a*, Fig. 90, wird auf die gewöhnliche Weise mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt. Das Gas strömt durch die Röhre *b* des doppelt durchbohrten Korks in den kleinen Cylinder *c*. In den Kork ist ferner die zweimal rechtwinklig gebogene Röhre *d* eingepasst, welche gerade unterhalb des Korks beginnt und bei *e* in eine feine Spitze ausgezogen ist. Zündet man, nachdem alle atmosphärische Luft verdrängt ist, das Gas bei *e* an, so brennt es mit der bekannten, wenig leuchtenden Flamme, weil keine festen Verbrennungsprodukte gebildet werden; öffnet man nun den Kork der Röhre *e* und giesst bis zur Linie *f* Chlorchromsäure ein (eine aus 1 At. Chrom, 2 At. Sauerstoff und 1 At. Chlor bestehende, braunrothe, sehr flüchtige, dem Chlor ähnlich riechende Substanz) und schliesst den Kork wieder, so reisst das durchströmende Wasserstoffgas diese mechanisch mit fort und beide strömen gemeinschaftlich aus der Röhre *e*. Zündet man sie nun an, nachdem man sie eine Weile hat entweichen lassen, damit ja alle durch das Oeffnen des Korkes hereingekommene atmosphärische Luft verdrängt ist, so erhält man eine hell leuch-

*) Lässt man die Gase eine Zeit lang auf einander einwirken, so condensiren sie sich zu einem ölartigen Körper (siehe S. 93).

tende Flamme, indem in derselben die Chlorchromsäure zu festem Chromoxyd reducirt, und dieses durch die hohe Temperatur des brennenden Wasserstoffgases bis zur Weissglühhitze erhitzt wird. Das Chromoxyd spielt hier somit die Rolle, welche dem glühenden Russe in dem leuchtenden Theile der Flamme der Leuchtmaterialien zukommt. Die Reduction der Chromsäure geschieht in folgender Weise: 2 Mol. Chlorchromsäure und 3 At. Wasserstoff bilden 1 Mol. Chromoxyd, 2 Mol. Chlorwasserstoff und 1 Mol. Wasser *).

2 Mol. Chlorchromsäure (2 ($Cr\,Cl\,O^2$))	Cr^2	$Cr^2\,O^3$	Chromoxyd
	O^3		
	O		
	Cl^2	$2\,H\,Cl$	Chlorwasserstoff
3 At. Wasserstoff (3 H)	H^2		
	H	$H\,O$	Wasser

Verbrennung auf Kosten von in Wasser gelöstem Sauerstoffgase.

Das Sauerstoffgas geht mit den Körpern häufig Verbindungen ein, ohne dass hierbei Licht entwickelt würde; Wärme wird hingegen frei, aber sie ist in der Regel nicht wahrnehmbar, weil die Abgabe zu allmählig geschieht.

Je nach der Verschiedenheit der Körper belegt man diese Vorgänge mit verschiedenen Namen; so Oxydation überhaupt, Anlaufen, Rosten (beim Eisen); desgleichen gehören die Processe der Verwesung und der Respiration hierher. Es gehen jedoch diese Oxydationen bei vollkommen trockenem Sauerstoffgas nicht vor sich: Eisen rostet nicht, Holz verwest nicht in vollkommen trockener Luft, wohl aber in feuchter. Der Vorgang hierbei ist

---

*) Zur Darstellung der Chlorchromsäure schmilzt man 10 Theile Kochsalz mit 17 Theilen saurem chromsaurem Kali zusammen, giesst die geschmolzene Masse auf eine eiserne Platte aus, zerschlägt sie in kleinere Stücke, bringt diese in eine gläserne Retorte, übergiesst sie mit 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure und fügt eine Vorlage an, welche durch Eis oder eine Kältemischung kalt gehalten wird. Beim gelinden Erwärmen der Retorte destillirt die Chlorchromsäure über.

der, dass diese festen Körper an ihrer Oberfläche Gase condensiren; von den in der Atmosphäre enthaltenen ist das Wassergas das coërcibelste, dieses löst aber zu gleicher Zeit Sauerstoff auf und überträgt denselben, welcher sich ebenfalls in condensirtem Zustande befindet, auf die oxydirbaren Körper. Ebenso verhält es sich beim Respirationsprocesse, der bei den im Wasser lebenden Thieren ohnehin auf Kosten des darin gelösten Sauerstoffs vor sich geht, bei den übrigen Thieren auf Kosten des in der Atmosphäre vorhandenen Sauerstoffs, welcher aber nur dadurch diffundiren kann, dass er sich zuerst in der Feuchtigkeit der Luftröhre und ihrer Verzweigungen löst.

Die thierische Wärme, welche häufig blos als Produkt der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft betrachtet wird, ist das Resultirende aller durch die verschiedenen chemischen Processe im thierischen Organismus frei werdenden Wärme. Sie kann sich local vermehren, wie z. B. bei den sogenannten Entzündungen, wenn an einer Stelle ein gesteigerter chemischer Process auftritt.

II. Metalle.

Allgemeiner Theil.

Die Metalle sind die mit metallischem Glanze (Graphit und Jod besitzen ihn aber auch) und Leitungsfähigkeit für Wärme und Electrizität (Graphit leitet ebenfalls) begabten Elemente.

Kein Metall ist in irgend einem Medium im wahren Sinne des Wortes auflöslich. Die Löslichkeit in verschiedenen Säuren beruht auf Bildung von Salzen, die gewisser Metalle in Quecksilber auf der Entstehung einer chemischen Verbindung dieser Metalle mit Quecksilber (Amalgame) und deren Auflösung im überschüssigen Quecksilber.

Festigkeit der Metalle.

Die Metalle zeigen einen verschiedenen Grad von Festigkeit; so reissen folgende Metalle bei 1 □Millimeter Querschnitt mit den angegebenen Belastungen:

Schmiedeisen . .	32	— 89	Kilogrm.
Eisen-Blech . .	36	— 40	„
„ -Draht . .	50	—143	„
Platin	62		„
Gold, gegossen .	14		„
„ -Draht . .	46	— 51	„
Silber, gegossen .	29		„
„ -Draht . .	34		„
Kupfer, gegossen	13		„
„ gewalzt .	20	— 28	„
„ -Draht .	21	— 69	„
Zinn, gegossen .	2	— 4	„
„ -Draht . .	4,5		„
Wismuth . . .	2		„

Zink	1,9	Kilogrm.
Blei, gegossen .	0,6—1,4	„
„ gewalzt . .	0,8—1,7	„
„ -Draht . .	2,7	„

Geschmeidigkeit.

Die Metalle sind theils geschmeidig, theils spröde; nur die ersteren finden in reinem Zustande Anwendung.

Einzelne geschmeidige Metalle lassen sich leichter unter der Walze oder dem Hammer in Form von Blechen bringen, andere besser im Drahtzuge zu Drähten ausziehen; die erstere Modification der Geschmeidigkeit nennt man Streckbarkeit, die letztere Dehnbarkeit. In Bezug auf diese Eigenschaften ordnen sich die Metalle in nachstehender Reihenfolge:

Streckbarkeit:	Dehnbarkeit:
1. Gold,	1. Gold,
2. Silber,	2. Silber,
3. Kupfer,	3. Platin,
4. Zinn,	4. Eisen,
5. Platin,	5. Nickel,
6. Blei,	6. Kupfer,
7. Zink,	7. Zink,
8. Eisen,	8. Zinn,
9. Nickel.	9. Blei.

Gold und Silber besitzen somit den grössten Grad der Geschmeidigkeit in beiden Modificationen, Eisen und Nickel sind sehr dehnbare, dagegen weniger streckbare Metalle, während Zinn sehr streckbar, aber nur wenig dehnbar ist.

Die Zähigkeit der Metalle ändert sich mit der Temperatur und nimmt im Allgemeinen mit dem Steigen derselben ab. Beim Eisen tritt der merkwürdige Fall ein, dass seine Zähigkeit bei 100° geringer ist als bei 0°, dagegen bei 200° wiederum grösser wird als bei 0°. Zink ist bei gewöhnlicher Temperatur brüchig, bei 100° geschmeidig, bei 200° wiederum so spröde, dass man dasselbe im Mörser pulvern kann.

Ausdehnung durch die Wärme.

Durch die Wärme dehnen sich die Metalle aus, und zwar beträgt die lineare Ausdehnung beim Erwärmen von 0° bis 100° beim

Platin . .	=	0,00099 ($\frac{1}{1008}$)	(*Troughton*),
Antimon .	=	0,00108 ($\frac{1}{923}$)	(*Smeaton*),
Eisen . .	=	0,00110 ($\frac{1}{909}$)	(*Dulong* und *Petit*),
Wismuth .	=	0,00139 ($\frac{1}{718}$)	(*Smeaton*),
Gold . .	=	0,00155 ($\frac{1}{645}$)	(*Savois* und *Laplace*),
Kupfer . .	=	0,00171 ($\frac{1}{584}$)	„ „
Silber . .	=	0,00190 ($\frac{1}{524}$)	„ „
Zinn. . .	=	0,00193 ($\frac{1}{516}$)	„ „
Blei . . .	=	0,00284 ($\frac{1}{351}$)	„ „
Zink . .	=	0,00294 ($\frac{1}{339}$)	(*Smeaton*),
Quecksilber	=	0,01815 ($\frac{1}{55}$).	

Diese Zahlen mit 3 multiplicirt geben die körperliche Ausdehnung.

Schmelzbarkeit.

Die Metalle können geschmolzen werden: die dazu nothwendige Temperatur ist aber sehr verschieden, so schmelzen *):

Quecksilber	bei	— 39°,	
Kalium . .	„	+ 58°,	
Natrium .	„	+ 90°,	
Zinn . . .	„	+ 228°	(*Crigthon*),
Wismuth .	„	+ 265°	(*Erman*),
Blei . . .	„	+ 334°	(*Rudberg*),
Zink . . .	„	+ 412°	(*Daniell*),
Antimon .	„	+ 432°	(*Dalton*),
Silber . .	„	+ 1000°	(*Pouillet*),
Gold. . .	„	+ 1200°	„
Kupfer . .	„	+ 1398°	(*Daniell*),
Eisen . .	„	+ 1550°	(*Pouillet*).

Platin schmilzt nur im Knallgasgebläse. Einzelne Metalle, namentlich Eisen und Platin, besitzen die schätzenswerthe Eigen-

*) Nach *Pouillet* entspricht:

Anfangendes Glühen einer Temperatur von	525°,
Dunkelroth	700°,
Kirschroth	800°,
Gelbroth	1100°,
Weissglühen	1400°,
Blendendes Weissglühen	1500 — 1600°.

schaft, dass sie unter dem Schmelzpunkte weich, knetbar werden, und dadurch zwei getrennte Stücke vereinigt werden können (Schweissbarkeit).

Krystallisirbarkeit.

Wahrscheinlich sind alle Metalle krystallisirbar, obgleich bis jetzt nicht alle in deutlichen Krystallen erhalten werden konnten. Einzelne kommen in gut ausgebildeten Krystallen als gediegene Metalle vor, z. B. Gold, Kupfer etc. Künstlich kann man einzelne krystallisirt erhalten, entweder durch Schmelzen, sehr langsames Erkalten und Abgiessen des flüssigen Theils (Wismuth), oder durch Zersetzung der Lösung eines Salzes des entsprechenden Metalls durch einen schwachen galvanischen Strom (Kupfer, Silber etc.).

Die Krystallform der geschmeidigen Metalle scheint die des ersten Krystallsystems zu sein, die der spröden dagegen den andern anzugehören. Auch mögen Dimorphien vorkommen und darin die Ursache liegen, dass dasselbe Metall geschmeidig sein und unter Umständen spröde werden kann; so soll das geschmeidige Eisen regulär krystallisiren, durch länger fortgesetzte heftigere Erschütterungen aber seine Krystallform ändern, und dies die Ursache sein, warum es spröde wird (*Fuchs*).

Specifisches Gewicht der Metalle.

Die folgenden Metalle zeigen die angegebenen spec. Gewichte:

Kalium . .	= 0,86,	Kobalt . .	= 8,70,
Natrium .	= 0,97,	Nickel . .	= 8,80,
Magnium .	= 1,74,	Kupfer . .	= 8,92,
Arsen . .	= 5,96,	Wismuth .	= 9,89,
Antimon .	= 6,70,	Silber . .	= 10,60,
Zink . . .	= 6,86,	Blei . . .	= 11,40,
Zinn . . .	= 7,29,	Quecksilber	= 13,59,
Eisen . .	= 7,80,	Gold . .	= 19,36,
Mangan . .	= 8,00,	Platin . .	= 21,40.

Durch mechanische Einwirkung werden die Metalle in Bezug auf spec. Gewicht und Zähigkeit verändert; so ist das spec. Gewicht des Kupfers:

als galvanisch gefälltes Kupfer . . . . = 8,914,
des geschmolzenen . . . . . = 8,921,
als ungeglühter Draht . . . . . = 8,930,
des natürlich krystallisirten Kupfers. . . = 8,940,
als geglühter Draht . . . . . = 8,949,
in Form von gewalztem und dann geschmiedetem Bleche . . . . . = 8,952;

desgleichen ist das spec. Gewicht
des geschmolzenen Zinks . . . . . = 6,86,
„ gewalzten Zinks . . . . . = 7,20.

Durch kleine Beimengungen fremdartiger Körper werden oft in manichfacher Beziehung die physikalischen Eigenschaften der Metalle geändert; so wird geschmeidiges Eisen durch Beimengung von selbst geringen Mengen Phosphor und Schwefel brüchig und zu gewissen Anwendungen ganz unbrauchbar; desgleichen beruht der Unterschied des Stabeisens, des Gusseisens und des Stahls darauf, dass bei den beiden letzteren verschiedene sehr geringe Mengen Kohlenstoff, hier aber in chemische Verbindung mit dem Eisen treten.

Härte der Metalle.

Die verschiedenen Metalle zeigen einen verschiedenen Grad der Härte; so ritzt guter Stahl das Glas. Chrom und Nickel werden durch Glas nicht geritzt. Kobalt, Eisen, Antimon können durch Glas, das Zink, Platin, Kupfer, Gold, Silber, Wismuth, Zinn durch Kalkspath, Blei durch den Nagel geritzt werden. Kalium und Natrium sind so weich wie Wachs, und Quecksilber ist flüssig.

Verhalten der Metalle gegen freies Sauerstoffgas.

Sehr verschieden ist der Grad der Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoffe; einige verbinden sich damit selbst bei den niedrigsten Temperaturen, andere erst bei erhöhter, andere endlich direkt gar nicht. Die Sauerstoffverbindungen der letzteren, welche nur auf indirektem Wege dargestellt werden können, zerfallen in der Glühhitze in Metall und Sauerstoff; diese Metalle führen den Namen „edle Metalle“. Die Oxyde der Metalle sind entweder Basen, Säuren oder indifferente Oxyde.

Verhalten der Metalle gegen Wasser.

Die meisten Metalle zersetzen das Wasser und verbinden sich mit dem Sauerstoff desselben unter Abscheidung des Wasserstoffs; hierzu sind aber verschiedene Temperaturen nothwendig:

1) Kalium, Natrium, Calcium selbst bei sehr niederen Temperaturgraden;

2) Magnium erst bei einer Temperatur von ungefähr 15°;

3) Mangan bei der Siedhitze des Wassers;

4) andere bewirken die Zersetzung erst, wenn sie im glühenden Zustande mit Wassergas in Berührung kommen, so Eisen, Nickel, Zink und Zinn;

5) wieder andere zersetzen selbst im weissglühenden Zustande nur ganz geringe Mengen Wasser, so Kupfer, Blei und Wismuth;

6) die edlen Metalle bewirken die Zersetzung des Wassers unter keinen Umständen.

Verhalten der Metalle gegen Säuren.

a) Verhalten der Metalle gegen Salpetersäure.

Die meisten Metalle zersetzen die Salpetersäure, indem sich zugleich salpetersaure Salze bilden; einzelne wenige, wie Gold, Platin etc., greifen sie nicht an.

Die Art der Einwirkung ist bei verschiedenen Metallen verschieden:

1) Der häufigste Fall ist der, dass die Salpetersäure zu Stickoxyd reducirt wird, 3 At. Sauerstoff somit zur Oxydation des Metalls dienen.

2) Bei einer gewissen Verdünnung der Säure wirken Palladium und selbst Silber so, dass die Salpetersäure zu salpetriger Säure ($N O^3$) reducirt wird, folglich nur 2 At. Sauerstoff zur Oxydation verwendet werden.

3) Einzelne Metalle, wie Zink und Eisen, also dieselben, die das Wasser in der Glühhitze zu zersetzen vermögen, wirken in der Kälte auf Salpetersäure von mittlerer Concentration in zweifacher Weise, wobei neben den salpetersauren Salzen auch salpetersaures Ammoniak gebildet wird und folgende drei Reactionen zu unterscheiden sind:

α. Die Salpetersäure gibt 3 At. Sauerstoff zur Oxydation dieser Metalle ab und wird zu Stickoxyd reducirt; zugleich bilden sich salpetersaure Salze ($4\,HO, NO^5 + 3\,Zn = 3\,ZnO, NO^5 + 4\,HO + NO^2$).

β. Ein Theil des Metalls substituirt den Wasserstoff im Salpetersäurehydrat; es bildet sich das salpetersaure Salz unter Abscheidung von Wasserstoff ($HO, NO^5 + Zn = ZnO, NO^5 + H$).

γ. Das in dem ersten Falle entwickelte Stickoxydgas wirkt auf das im zweiten Falle freiwerdende Wasserstoffgas und es bilden sich Ammoniak und Wasser. Ersteres verbindet sich mit Salpetersäure zu salpetersaurem Ammoniak ($NO^2 + H^5 = NH^3 + 2\,HO$ und $NH^3 + HO, NO^5 = NH^3, HO, NO^5$).

4) Zinn wirkt auf Salpetersäure in der Art, dass dasselbe die Salpetersäure zersetzt, Stickoxydgas und Zinnoxyd sich bilden, dagegen kein salpetersaures Salz entsteht.

Eigenschaften der salpetersauren Salze. 1) Die neutralen salpetersauren Salze sind alle in Wasser löslich (nur einige basische sind unlöslich); die schwerlöslichsten sind salpetersaurer Baryt und salpetersaures Bleioxyd.

2) Auf Kohle erhitzt verpuffen dieselben.

3) Concentrirte Schwefelsäure scheidet beim Erwärmen die Salpetersäure ab, gleichzeitig zersetzt sie einen Theil derselben, und es bilden sich die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure.

4) Mit concentrirter Schwefelsäure und fein vertheiltem Kupfer erwärmt bilden sich an der Luft rothe Dämpfe von Untersalpetersäure.

5) Beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und nachherigem Hineinwerfen eines Krystalls von Eisenvitriol wird dieser erst an der Oberfläche braun, dann nimmt die ganze Flüssigkeit diese Farbe an. Hierbei oxydirt die Salpetersäure das Eisenoxydul im Eisenvitriol zu Eisenoxyd und reducirt sich zu Stickoxyd; dieses färbt den noch vorhandenen Eisenvitriol braun, siehe S. 76.

6) Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von Indigo in Schwefelsäure wird die Farbe des Indigo's zerstört, indem sie von blau in gelbbraun übergeht.

b) Verhalten der Metalle gegen Schwefelsäure.

Die Einwirkung der Metalle auf Schwefelsäure kann nach der Verschiedenheit derselben zweierlei Art sein:

1) Es tritt Substitution des Wasserstoffs des Hydratwassers durch das Metall ein. In dieser Weise verhalten sich alle diejenigen Metalle, welche bei niederer oder höherer Temperatur das Wasser zu zersetzen vermögen (siehe S. 132). Bei den Metallen, welche zwei basische Oxyde (siehe S. 21) bilden, entsteht immer nur das niedrigere (Oxydul).

2) Ein Theil Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure reducirt, welche entweicht, der von der Schwefelsäure sich trennende Sauerstoff oxydirt das Metall und das entstandene Oxyd tritt an die Stelle des Hydratwassers eines andern Antheils Schwefelsäure, indem sich ein schwefelsaures Salz bildet. So wirken Kupfer, Quecksilber, Silber etc. (z. B. $Cu + 2\,HO,\ SO^3 = CuO,\ SO^3 + 2\,HO + SO^2$).

3) Einzelne Metalle wirken in beiderlei Weise; so zersetzt Zinn verdünnte Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, dagegen mit concentrirter gekocht, unter Bildung von schwefliger Säure. Gold, Platin etc. wirken gar nicht auf Schwefelsäure ein.

Eigenschaften der schwefelsauren Salze. Die Mehrzahl der neutralen schwefelsauren Salze ist im Wasser löslich. Ganz unlöslich ist schwefelsaurer Baryt; so gut wie unlöslich schwefelsaurer Strontian und schwefelsaures Bleioxyd; schwer löslich schwefelsaurer Kalk.

In den Lösungen der schwefelsauren Salze bilden Lösungen von Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt einen weissen, fein vertheilten, in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Einige schwefelsaure Salze werden durch Glühen nicht zersetzt (so die schwefelsauren Salze der Alkalien, der alkalischen Erden, das schwefelsaure Bleioxyd und Manganoxydul), andere werden zersetzt und zwar entweder indem wasserfreie Schwefelsäure entweicht und das Metalloxyd zurückbleibt (so schwefelsaures Eisenoxyd und Wismuthoxyd), oder aber indem die frei werdende Schwefelsäure in schweflige Säure und Sauerstoffgas zerfällt und das Metalloxyd zurückbleibt (so schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaure Thonerde etc.).

c) Verhalten der Metalle gegen Kohlensäure.

Kohlensäure wirkt auf gewisse Metalle nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser. Die Oxydation derselben geschieht dann auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oder durch Wasserzersetzung.

Eigenschaften der kohlensauren Salze. Nur die kohlensauren Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, alle übrigen aber unlöslich. Die kohlensauren Salze sind leicht daran zu erkennen, dass, mit einer stärkeren Säure übergossen, sich das entsprechende Salz der angewandten Säure bildet und die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht.

Die kohlensauren Salze der Alkalien verlieren beim Glühen ihre Kohlensäure nicht, die übrigen mehr oder weniger leicht. Beim kohlensauren Baryt und Kalk wird das Entweichen der Kohlensäure sehr befördert, wenn man über die genannten glühenden Salze einen gasförmigen Körper, z. B. atmosphärische Luft oder Wasserdampf leitet.

d) Verhalten der Metalle gegen Salzsäure.

Diejenigen Metalle, welche das Wasser zu zersetzen vermögen, desgleichen auf Schwefelsäure unter Substitution des Wasserstoffs des Hydratwassers wirken, ersetzen auch in der Salzsäure den Wasserstoff und Chlormetalle werden gebildet. Bei denjenigen Metallen, welche in mehreren Verhältnissen mit Chlor sich verbinden, entsteht unter diesen Umständen immer die niedrigere Chlorverbindung (Chlorür).

Eigenschaften der Chlormetalle. Die Chlorverbindungen der Metalle sind sämmtlich in Wasser löslich, mit Ausnahme des Chlorsilbers (Ag Cl) und Quecksilberchlorürs (Hg^2 Cl); schwer löslich ist das Chlorblei (Pb Cl).

Die löslichen Chlormetalle sind daran kenntlich, dass sie mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt einen weissen käsigen, in verdünnten Säuren unlöslichen, im Licht sich braun färbenden Niederschlag bilden. Derselbe löst sich mit Leichtigkeit in Ammoniak, fällt aber beim Zusatz eines Ueberschusses von Salpetersäure wiederum heraus.

e) Verhalten der Metalle gegen Königswasser.

Das Königswasser wirkt auf die Metalle in der S. 100 angegebenen Weise, namentlich durch sein freies Chlor. Es bilden

sich Chlormetalle und zwar bei denjenigen Metallen, welche sich mit Chlor in mehreren Verhältnissen verbinden, immer die höchste Chlorstufe (Chlorid); so entsteht bei Behandlung von Quecksilber, Gold oder Platin mit Königswasser Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid ($Hg\,Cl$, $Au\,Cl^3$ und $Pt\,Cl^2$).

Verbindungen der Metalle mit Schwefel.

Die Verbindungen der Metalle mit Schwefel kommen sehr häufig in der Natur vor (der Mineraloge nennt sie: Glanze, Kiese und Blenden). Alle Metalle können künstlich mit Schwefel verbunden werden. Bei einem grossen Theil derselben kann dieses durch direktes Zusammenschmelzen geschehen, bei andern müssen umständlichere Wege eingeschlagen werden. Die meisten Metalle verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit Schwefel und bei manchen Metallen kennt man mehr Schwefelungs- als Oxydationsstufen.

Die Schwefelverbindungen einer Gruppe von Metallen werden durch verdünnte Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt, die übrigen nicht. Dieses Verhalten dient zur Unterscheidung dieser Metalle. Die Schwefelmetalle sind entweder indifferente Verbindungen, Sulfosäuren oder Sulfobasen.

Verbindungen der Metalle mit Kohlenstoff.

Einige Metalle verbinden sich mit Kohlenstoff zu chemischen Verbindungen, welche man Carburete nennt. Von besonderer Wichtigkeit sind die Kohlenstoffverbindungen des Eisens, nämlich der Stahl und das Gusseisen. Der Stahl zeigt eine grössere Festigkeit als das Eisen, indem ein Stab von 1 □ Millimeter Querschnitt erst bei einer Belastung von 44—108 Kilogrm., in Form von Uhrfedern sogar erst bei 139—188 Kilogrm. reisst. Hierbei sieht man aber, wie die Festigkeit nicht allein von der chemischen Verbindung abhängig ist, sondern besonders auch von der molecularen Anordnung in Folge der mechanischen Bearbeitung und Einwirkung einer gewissen Temperatur. Dagegen hat das Gusseisen eine viel geringere Festigkeit, indem ein Stab von 1 Millimeter Querschnitt schon bei einer Belastung von 8—14 Kilogrm. reisst.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Verbindungen der Metalle unter sich nennt man Legirungen *(Alliages)*. Dieselben werden durch Zusammenschmelzen

verschiedener Metalle, unter Anwendung verschiedener Mengen derselben, erhalten und stellen rücksichtlich ihrer Eigenschaften gleichsam neue für die Technik höchst wichtige Metalle dar.

Zu manchen Anforderungen der Technik besitzen die Metalle für sich die nothwendigen Eigenschaften nicht. So wäre z. B. kein Metall zur Herstellung von Geschützröhren brauchbar, keines zum Guss von Buchdruckerlettern. Zu letzterem Zwecke wären Zinn und Blei zu weich, Antimon zu spröde, Eisen zu hart; eine Legirung aber von 80 Theilen Blei und 20 Theilen Antimon besitzt alle hiezu nothwendigen Eigenschaften.

Das spec. Gew. der Legirungen ist bald grösser, bald geringer als die durch Rechnung sich ergebenden, mittleren Summen der Dichtigkeiten der sie bildenden Metalle. Die Legirungen sind im Allgemeinen weniger geschmeidig als das geschmeidigste darin enthaltene Metall. Die Legirungen geschmeidiger Metalle sind theils spröde, theils geschmeidig; hingegen jene spröder Metalle mit geschmeidigen spröde, wenn die Menge der ersteren vorwiegend oder beinahe gleich gross ist. Die Legirungen spröder Metalle unter sich sind sämmtlich ebenfalls spröde.

Festigkeit der Legirungen.

Die absolute Festigkeit der Legirungen ist bei einzelnen grösser als die der sie zusammensetzenden Metalle; so reissen Drähte von folgenden Legirungen bei 1 □ Millimeter Querschnitt mit folgenden Belastungen:

Kanonenmetall	mit	19— 26	Kilogrm.
Geglühtes 14 karätiges Gold	„	131—161	„
Messing	„	15	„

Die absolute Festigkeit des letzteren ist somit immer noch grösser als die des gegossenen Kupfers.

Schmelzpunkt der Legirungen.

Der Schmelzpunkt der Legirungen ist im Allgemeinen niedriger als der des schmelzbarsten Metalls, welches darin enthalten ist, daher ihre Anwendung zum Löthen;

reines Blei z. B. schmilzt . . . . . bei 334°,
eine Legirung v. 84,3% Blei u. 15,7% Zinn (entspr. Pb^3Sn) bei 289°,
„ „ „ 64,1 „ „ „ 35,9 „ „ („ Pb Sn) „ 241°,
„ „ „ 47,2 „ „ „ 52,8 „ „ („ $PbSn^2$) „ 196°,

eine Legirung v. 37,3% Blei u. 62,7% Zinn (entspr. $PbSn^3$) bei 186°,
„ „ „ 30,9 „ „ „ 69,1 „ „ („ $PbSn^4$) „ 189°,
„ „ „ 26,3 „ „ „ 73,7 „ „ („ $PbSn^5$) „ 194°,
reines Zinn . . . . . „ 228°.

Interessant sind in dieser Beziehung die Legirungen von Wismuth (schmilzt bei 265°), Zinn (schmilzt bei 228°) und Blei (schmilzt bei 334°). Nämlich eine Legirung

von 1 Th. Wismuth u.	1 Th. Blei	. . . .		schmilzt bei	165°,
„ 1 „ „ „		1 Th. Zinn		„ „	150°,
„ 8 „ „	7 Th. Blei u.	1 „	„	„ „	103°,
„ 8 „ „	5 „ „ „	3 „	„	(*Newton's* Legir.)	94,5°,
„ 8 „ „	6 „ „ „	2 „	„	.	94°,
„ 2 „ „	1 „ „ „	1 „	„	(*Rose's* Legir.)	93,5°.

Zu bemerken ist bei diesen Legirungen, dass Blei und Zinn zusammen dem Gewicht nach immer so viel betragen als das Wismuth.

Was die sonstigen physikalischen Eigenschaften der Legirungen betrifft, so wäre noch hervorzuheben, dass die Farbe der Legirungen, je nach den eintretenden Metallen und ihrer Menge sehr verschieden ist. So besitzt eine Legirung von 100 Theilen Kupfer und 8—12 Theilen Zink mehr oder weniger Goldfarbe, und eine Legirung von 8 Theilen Kupfer, 3 Theilen Zink und 3 Theilen Nickel die Farbe des 12 löthigen Silbers. Einzelne Legirungen von Kupfer und Zinn zeichnen sich durch besondern Glanz aus, andere durch hellen starken Klang.

Chemische Eigenschaften der Legirungen.

Die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, sowie auch anderer Körper, wie z. B. des Chlors, des Schwefels etc. auf die Legirungen ist im Allgemeinen geringer als auf die zusammensetzenden Metalle; doch gibt es Ausnahmen. So brennt eine Legirung von 2 Theilen Blei und 1 Theile Zinn, welche zum Löthen benutzt wird, schon bei der Rothglühhitze, was weder das Zinn, noch das Blei für sich thun.

Bei den Legirungen edler Metalle mit unedlen erstreckt sich die eintretende Oxydation nur auf die letzteren; die Oxydirbarkeit solcher Legirungen ist aber viel geringer als die des Metalls für sich. Auf diesem Verhalten beruht die Möglichkeit der Scheidung

der edlen Metalle von gewissen leicht oxydirbaren; z. B. die Scheidung von Silber und Blei. Schmilzt man nämlich eine derartige Legirung unter Zutritt der atmosphärischen Luft, so oxydirt sich das Blei; das Oxyd (Bleiglätte) schmilzt, fliesst ab und reines Silber bleibt zurück. Besteht eine Legirung aus zwei Metallen, welche beide leicht oxydirbar sind, doch das eine leichter als das andere, so kann durch ein länger fortgesetztes Schmelzen unter Zutritt der Luft das leichter oxydirbare zum Theil oxydirt und aus der Legirung entfernt werden. Wenn man z. B. Glockenmetall, welches eine Verbindung von 80 Theilen Kupfer und 20 Theilen Zinn ist, längere Zeit an der Luft schmilzt, so oxydirt sich (verbrennt) ein Theil des Zinns und es bleibt eine zinnärmere Legirung, Kanonenmetall, zurück.

Ist die Verwandtschaft zwischen zwei Metallen nicht gross und ihr Schmelzpunkt dabei sehr verschieden, so kann man sie theilweise dadurch von einander scheiden, dass man die Legirung bis zum Schmelzpunkte des leichter schmelzbaren erhitzt; es schmilzt daher dieses Metall und fliesst ab, während das schwerer schmelzbare, mit einer geringen Menge des andern verbunden, zurückbleibt. Diese Operation nennt man „Saigern". Auf diesem Verhalten beruht die Trennung des Bleis vom Kupfer, das Aussaigern des Wismuths aus seinen Erzen etc.

Viele Metalle können mit Quecksilber verbunden werden, und diese Verbindungen heissen Amalgame. Das Silberamalgam kommt in der Natur krystallisirt vor; auch soll das Goldamalgam neuerdings in Kalifornien gefunden worden sein. Die festen Amalgame lösen sich in Quecksilber auf; beim Erwärmen werden die Amalgame zersetzt, wobei das Quecksilber gasförmig entweicht.

Eintheilung der Metalle.

Die für vorliegende Zwecke wichtigen Metalle sollen in folgender Reihe abgehandelt werden:

A. Leichte Metalle. Sie besitzen ein spec. Gew. von 0,86—5,0 und umfassen drei Gruppen:

I. Metalle der Alkalien:

Kalium,
Natrium,
Ammonium.

II. Metalle der alkalischen Erden:
Baryum,
Strontium,
Calcium,
Magnium.

III. Metalle der Erden:
Aluminium.

B. Schwere Metalle:

I. solche, deren Schwefelverbindungen durch verdünnte Säuren zersetzt werden und deren Salze in angesäuerter Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden,
Eisen,
Zink,
Kobalt,
Nickel,
Mangan.

II. solche, deren Schwefelverbindungen durch verdünnte Säuren nicht zersetzt werden und die aus den sauren Lösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle fällbar sind:

a) solche, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium nicht auflöslich sind:
Kupfer,
Blei,
Silber,
Wismuth,
Quecksilber;

b) solche, deren Schwefelverbindungen sich in Schwefelammonium lösen:
Zinn,
Gold,
Platin,
Antimon,
Arsen.

A. Leichte Metalle.

I. *Metalle der Alkalien.*

Es sind diess: die Metalle Kalium, Natrium (und Lithium), ferner das Ammonium.

Die Benennung Alkalien (Oxyde der Alkalimetalle) stammt von den Arabern und bedeutet Aschensalz, weil das Kali sich in der Asche der Land-, das Natron in der Asche der Strand- und Seepflanzen findet. Da man die durch Ausziehen der Pflanzenasche mit Wasser erhaltene Flüssigkeit „Lauge" nennt, so führen sie wohl auch den Namen Laugensalze. Wegen ihrer Feuerbeständigkeit nennt man sie fixe Alkalien, im Gegensatz zum Ammoniak, welches flüchtig ist und deshalb flüchtiges Alkali genannt wird.

Das Ammonium ist kein Element, sondern ein aus Stickstoff und Wasserstoff bestehendes Molecül (NH^4), welches isolirt nicht dargestellt werden kann, aber rücksichtlich seines chemischen Verhaltens ganz an die Metalle der Alkalien sich anschliesst und deshalb an dieselben angereiht werden muss.

Die Metalle Kalium und Natrium zeichnen sich durch leichte Oxydirbarkeit aus, sie zersetzen das Wasser bei allen Temperaturen; ihre Oxyde (Kali, Natron) sind leicht löslich in Wasser. Das Ammoniumoxyd besteht für sich nicht, ist somit nur in wässeriger Lösung oder in Verbindung mit Säuren bekannt. Die Lösungen der Alkalien reagiren stark alkalisch, schmecken laugenhaft, wirken ätzend und werden deshalb Aetzalkalien (Aetzkali, Aetznatron und Aetzammoniak) genannt.

Die kohlensauren, schwefelsauren, salpetersauren und phosphorsauren Alkalien, desgleichen die Chlorverbindungen ihrer Metalle sind in Wasser leicht löslich.

Die kieselsauren Salze des Kalis und Natrons, deren viele bestehen, sind um so löslicher in Wasser, je basischer sie sind.

Das Kalium und Natrium wurden im Jahr 1807 von *Humphry Davy* auf electrolytischem Wege zuerst dargestellt. Die Entdeckung, dass die Alkalien Verbindungen von Metallen mit Sauerstoff sind, war eine der wichtigsten und folgereichsten für die Entwickelung der Chemie.

Kalium,

K. *(Potassium)* (At. = 39).

Das Kalium kommt in Form seiner Salze namentlich als kieselsaures Kali und dieses mit kieselsaurer Thonerde verbunden in einer grossen Reihe von Mineralien (Feldspathe etc.) vor; diese bilden wiederum Bestandtheile der verbreitetsten Gesteine, namentlich des Granits, Gneisses, Klingsteins etc. Durch die Zertrümmerung und Verwitterung dieser Gesteine und Mineralien und durch ihre Wegführung durch Gewässer empfängt der Boden mehr oder weniger von diesen kalihaltigen Verbindungen. Aus dem Boden entnehmen die Pflanzen das Kali, und beim Einäschern derselben bleibt kohlensaures Kali neben anderen Salzen zurück. Ausserdem findet man in den auf der Erdoberfläche fliessenden Gewässern, desgleichen in den Meer- und namentlich in einzelnen Mineralwassern verschiedene Kalisalze gelöst.

Die Pflanzenwelt ist gleichsam die Sammlerin des im Boden zwar allgemein, doch in grosser Vertheilung vorkommenden Kalis; die Technik benutzt daher fast ausschliesslich die Pflanzenaschen zur Darstellung der Kaliumverbindungen, und deshalb wurde dieses Alkali früher auch vegetabilisches oder Pflanzenalkali genannt.

Zur Darstellung des Kaliums benutzt man verkohlten Weinstein, welcher kohlensaures Kali, gemengt mit fein vertheilter Kohle, ist und den Namen „schwarzer Fluss“ führt. Zu diesem wird gröblich zerstossene, wohl ausgeglühte Holzkohle gesetzt, die Masse in eine schmiedeiserne Flasche gefüllt und in einem gut ziehenden Windofen zum starken Glühen erhitzt. Die Flasche steht durch eine eiserne Röhre mit einer kupfernen Vorlage in Verbindung, in welcher die Condensation der Kaliumdämpfe geschieht und welche zur Hälfte mit Steinöl gefüllt ist, einer Substanz, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Die Kohlensäure des kohlensauren Kalis entweicht, der Sauerstoff des Kalis bildet mit der Kohle Kohlensäure, diese mit der überschüssigen glühenden Kohle Kohlenoxydgas, das Kalium destillirt in die Vorlage und sammelt sich unter dem Steinöle an.

Eigenschaften. Das Kalium ist ein silberweisses Metall, welches bei 15° weich und mit dem Messer schneidbar ist. Sein

spec. Gewicht beträgt 0,86. Es schmilzt bei 55°, siedet bei der Rothglühhitze und bildet Dämpfe von schön grüner Farbe. An der Luft liegend zieht es zunächst Sauerstoff an und oxydirt sich zu Kali. Dieses condensirt Wassergas aus der Luft, bildet Kalihydrat, und letzteres zieht allmählich, ebenfalls aus der Luft, Kohlensäure an, und bildet so unter Ausscheidung des Hydratwassers kohlensaures Kali und Wasser. Auf Wasser gelegt, zersetzt das Kalium dasselbe unter so bedeutender Temperaturerhöhung, dass das frei werdende Wasserstoffgas sich entzündet und mit violetter Flamme brennt, wobei die Färbung durch das entstandene Kali bewirkt wird. Hierbei rotirt die brennende Kaliumkugel auf der Wasserfläche, das entstandene Kali löst sich in dem Wasser auf. Zuletzt bleibt aber eine geschmolzene Kugel von Kali, welche nach einiger Zeit mit einer kleinen Explosion zerfährt, wobei die Stückchen von geschmolzenem Kali herumgeschleudert werden und leicht Verletzungen bewirken können. Man nimmt deshalb den Versuch in einem tiefen Becherglase vor, welches nur zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, Fig. 91, und über das man der Vorsicht halber noch eine Glasglocke hält.

Das Kalium muss wegen seiner leichten Oxydirbarkeit unter Steinöl aufbewahrt werden.

Verbindungen des Kaliums.

Kalihydrat,

KO, HO. *(Hydrate de potasse.)*

Diese Verbindung wird gewöhnlich Kali oder Aetzkali genannt und ihre Auflösung in Wasser Kalilauge.

Darstellung. Kohlensaures Kali wird in Wasser gelöst und allmählich gebrannter und zu Pulver gelöschter Kalk (Kalkhydrat) eingetragen, bis eine genommene Probe weder beim Zusatz einer Säure ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure, noch eine Trübung beim Zufügen von Kalkwasser zeigt. Das zugesetzte Kalkhydrat zersetzt sich mit dem kohlensauren Kali in der Art, dass sich unlöslicher kohlensaurer Kalk bildet und Kalihydrat ($KO, CO^2 + CaO, HO = KO, HO + Ca, CO^2$). Man lässt den kohlensauren Kalk sich absetzen und dampft die Kalilösung in einem blanken eisernen Kessel, besser noch in einer

silbernen Schale bei raschem Kochen (wobei die sich entwickelnden Wasserdämpfe die Einwirkung der Kohlensäure der Luft und somit Bildung von kohlensaurem Kali verhüten) bis zur ölartigen Consistenz ab, und bewahrt die erkaltete Masse in gut schliessenden Gefässen auf.

Das Kalihydrat ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche in der Chirurgie als Aetzmittel benutzt wird *(lapis causticus chirurgorum)*. In Wasser, desgleichen in Weingeist, löst sich das Kalihydrat sehr leicht unter Wärmeentwicklung; die Lösung reagirt stark alkalisch, bringt auf der Haut eine eigenthümliche schlüpfrige Empfindung hervor und findet in der praktischen Chemie, und in der Technik als Seifensiederlauge Anwendung.

Das Kalihydrat besitzt sowohl in fester Form wie in Auflösung eine grosse Verwandtschaft zur Kohlensäure, und dient deshalb, um aus Gasgemengen Kohlensäure zu entfernen oder diese zu bestimmen, so z. B. bei der Darstellung des Kohlenoxydgases durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxalsäure (siehe S. 81), ferner bei der organischen Elementaranalyse (siehe diese).

Kohlensaures Kali,

KO, CO^2. *(Carbonate de potasse.)*

Es existiren drei Verbindungen des Kalis mit der Kohlensäure. Nur die neutrale soll hier näher besprochen werden.

Das reine kohlensaure Kali (KO, CO^2) wird durch Auslaugen des verkohlten Weinsteins mit Wasser, nachheriger Filtration und Eindampfen zur Trockne gewonnen.

Zur Darstellung des gewöhnlichen kohlensauren Kalis benutzt man die Pflanzenaschen, welche ausgelaugt, filtrirt, zur Trockne gedampft und geglüht werden. Dieses letztere geschah früher in Töpfen, welche plattdeutsch Pot heissen, daher der Name „Potasche“. Diese Potasche, welche häufig ein bläuliches Ansehen von aufgelöst gewesenen und durch Glühen unter Kohlenausscheidung zersetzten organischen Substanzen besitzt (oft rührt die Farbe von übermangansauren Salzen her), enthält natürlich alle in der Asche vorhandenen, in Wasser löslichen Verbindungen, so namentlich Chlormetalle, schwefelsaure Salze und kieselsaures Kali. Einzelne Potaschesorten, namentlich

die aus Runkelrüben gewonnene, enthalten eine beträchtliche Menge von Natronsalzen, desgleichen Jodverbindungen.

Um aus der rohen Potasche die gereinigte darzustellen, behandelt man dieselbe mit geringen Mengen von Wasser, giesst ab und dampft die Lösung ein. Von allen in der Potasche enthaltenen Salzen ist das kohlensaure Kali das löslichste; bei Anwendung von geringeren Quantitäten Wasser löst sich daher vorzugsweise nur dieses. Doch lässt sich auf diese Weise, selbst bei öfterer Wiederholung dieser Operation, niemals ein reines kohlensaures Kali darstellen.

Das kohlensaure Kali ist eine weisse, in Wasser sehr leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Masse, deren Lösung nicht ätzend wirkt, aber alkalisch reagirt.

Die Potasche ist für die Technik eine sehr wichtige Substanz, indem sie das Material ist zur Darstellung fast aller kalihaltigen Präparate, so des Salpeters, Alauns, Glases, der Seifen etc.

Salpetersaures Kali,

$\dot{K}\dddot{N}$. (Salpeter; prismatischer Salpeter; Kalisalpeter; *Nitrum; Nitrate, Azotate de potasse; nitre; salpêtre.*)

Den Griechen und Römern scheint der Salpeter nicht bekannt gewesen zu sein; der mit *nitrum* bezeichnete Körper ist kohlensaures Natron. Im 8ten Jahrhundert erwähnt der Araber *Geber* desselben zuerst, und zwar in der lateinischen Uebersetzung seiner Schriften unter dem Namen *sal petrae* (Felsensalz). *Raimund Lullius*, welcher im 14ten Jahrhundert lebte, gebraucht zuerst die Bezeichnung *sal nitri*. Vom 16ten Jahrhundert an ist der Name *nitrum* allgemein üblich.

Fig. 92.

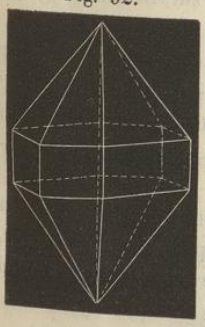
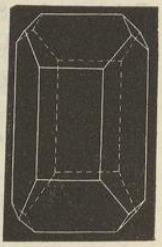


Fig. 93.



Der Salpeter ist dimorph und krystallisirt gewöhnlich rhombisch, Fig. 92 und 93. Bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Mikroscop krystallisirend zeigt derselbe auch Rhomboëder, welche sich aber bald wieder auflösen. Die Salpeterkrystalle können eine bedeutende Grösse erreichen. In ihrem Innern haben sie mit

Mutterlauge gefüllte Höhlungen, deshalb erhält man beim Zerreiben grösserer Krystalle ein feuchtes Pulver, weil durch Oeffnen dieser Höhlungen die Mutterlauge ausfliesst. Da die Mutterlauge die Verunreinigungen des Salpeters aufgelöst enthält, so sucht man beim Reinigen desselben möglichst kleine Krystalle (Salpetermehl) zu erhalten.

Der Salpeter ist luftbeständig (d. h. er verwittert weder in trockener, noch zerfliesst er an feuchter Luft) und besitzt einen kühlenden, scharfen, eigenthümlichen Geschmack. Derselbe löst sich in Wasser unter bedeutender Kälteentwickelung; seine Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur des Wassers zu (siehe S. 35):

100 Theile Wasser bei	0^0	lösen	12,3	Theile	Salpeter,
„ „ „ „	18^0	„	29,0	„	„
„ „ „ „	45^0	„	74,6	„	„
„ „ „ „	97^0	„	236,0	„	„

Eine siedend gesättigte Salpeterlösung zeigt einen Siedpunkt von 116^0 und enthält auf 100 Theile Wasser 335 Theile Salpeter. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Salpeters heraus, in der Mutterlauge bleibt, je nach der Temperatur derselben, eine proportionale Menge gelöst.

Unter der Rothglühhitze schmilzt der Salpeter zu einer farblosen Flüssigkeit, und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, grobstrahligen Masse *(nitrum tabulatum, sal prunellae)* von 2,058 spec. Gewicht (*Jolly*). Der strahlige Bruch des geschmolzenen Salpeters nimmt bei einer Verunreinigung mit Kochsalz ab und wird körnig. Die Beschaffenheit des Bruchs kann daher bis zu einem gewissen Grade zur Beurtheilung der Reinheit des Salpeters dienen.

In der Glühhitze wird der Salpeter zersetzt, indem unter Sauerstoffentwickelung salpetrigsaures Kali sich bildet ($KO, NO^5 = KO, NO^3 + O^2$); bei höherer Temperatur zerfällt aber auch dieses, es bleibt Kali zurück und Stickgas und Sauerstoff entweichen.

Mit sehr brennbaren Substanzen gemengt genügt schon ein starker Stoss oder eine Reibung, den Salpeter zu veranlassen, seinen Sauerstoff an den brennbaren Körper abzugeben; so wird z. B. ein Gemenge von Salpeter (14 Theile), Phosphor (9 Theile),

Braunstein oder Mennige (16 Theile) als zündende Masse zu Streichhölzern benutzt. Bei weniger brennbaren Körpern geschieht die Oxydation durch den Sauerstoff des Salpeters erst bei höherer Temperatur. Der Verbrennungen von Kohle und Schwefel auf schmelzendem Salpeter geschah bereits S. 114 Erwähnung.

Die bei den Verbrennungen durch den Sauerstoff des Salpeters auftretende Temperatur ist sehr bedeutend; mengt man z. B. 3 Gewichtstheile fein geriebenen Salpeter, 1 Gewichtstheil Schwefel und 1 Gewichtstheil feines, sehr trockenes Sägmehl, füllt das Gemenge in eine Nussschale und drückt eine kleine Silbermünze hinein, so brennt dasselbe beim Anzünden rasch ab, wobei die Nussschale nicht durchbrennt, obgleich die Temperatur so hoch ist, dass eine Verbindung des Schwefels mit dem Metalle der Münze bewirkt wird, und die entstandenen Schwefelmetalle schmelzen (*Baumé's* Schnellfluss).

Ein inniges Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 2 Theilen wohl getrocknetem kohlensauren Kali und 1 Theil Schwefel führt den Namen „Knallpulver", weil dasselbe, allmählich erwärmt, mit starkem Knall explodirt. Die Masse schmilzt zuerst, färbt sich dann braungelb, indem das Kalium des kohlensauren Kalis und der Schwefel Schwefelkalium bilden; im nächsten Momente wird aber dieses durch den Sauerstoff des Salpeters plötzlich zu schwefelsaurem Kali oxydirt; das Stickgas des Salpeters entweicht gasförmig.

Die Darstellung des Salpeters wird bei der Salpeterbildung besprochen werden.

Chlorsaures Kali,

KO, ClO^5. *(Chlorate de potasse.)*

Man erhält dieses Salz durch Einleiten von Chlor in eine heisse concentrirte Lösung von Kalihydrat. 6 Mol. Kali und 6 At. Chlor geben 1 Mol. chlorsaures Kali und 5 Mol. Chlorkalium:

6 Mol. Kali . .	5 K	5 KCl	Chlorkalium
	5 O		
	KO	KO	Chlorsaures Kali
6 At. Chlor . .	Cl	ClO^5	
	5 Cl .		

Das chlorsaure Kali bildet wasserhelle, glänzende Krystalle des zwei- und eingliedrigen Krystallsystems, gewöhnlich aber

perlmutterglänzende krystallinische Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind, deren Löslichkeit aber mit steigender Temperatur bedeutend zunimmt, somit ein Verhältniss wie beim Salpeter.

100 Theile	Wasser	von	0°	lösen	3,33	Theile	chlorsaures	Kali.
„	„	„	13°	„	5,6	„	„	„
„	„	„	15°	„	6,0	„	„	„
„	„	„	24°	„	8,0	„	„	„
„	„	„	35°	„	12,0	„	„	„
„	„	„	49°	„	18,0	„	„	„
„	„	„	74°	„	35,0	„	„	„
„	„	„	100°	„	56,0	„	„	„
„	„	„	104°	„	60,0	„	„	„

(Siehe Löslichkeitstabelle S. 35.)

Das chlorsaure Kali besitzt einen unangenehmen, salpeterähnlichen Geschmack; bei 400° schmilzt dasselbe und beginnt seinen Sauerstoff abzugeben; wird die Temperatur nicht gesteigert, so wird die Masse dickflüssig und die Sauerstoffentwickelung hört auf. In diesem Zeitpunkt besteht die Masse aus Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, und auf je 2 Mol. chlorsaures Kali sind 4 At. Sauerstoff entwichen ($2\,KO,\,ClO^5 = KCl + KO,\,ClO^7 + O^4$). Beim weitern Erwärmen wird das überchlorsaure Kali auch zersetzt und im Rückstand bleibt nur Chlorkalium. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher das chlorsaure Kali seinen Sauerstoff beim Erwärmen abgibt, benutzt man dasselbe zur Darstellung des Sauerstoffgases.

Das chlorsaure Kali enthält im Molecül 6 At. Sauerstoff, wie der Salpeter, und man könnte sich dasselbe als ein Salpetermolecül vorstellen, in welchem der Stickstoff durch Chlor ersetzt ist. In der Leichtigkeit aber, mit welcher es seinen Sauerstoff zur Oxydation anderer Körper abgibt, übertrifft es den Salpeter. Phosphor explodirt mit chlorsaurem Kali nach einiger Zeit von selbst, mit Schwefel gemengt durch einen Schlag mit dem Hammer, Im letzteren Falle bildet sich Chlorkalium und schweflige Säure ($KO,\,ClO^5 + 3\,S = KCl + 3\,SO^2$); daneben werden aber einzelne Molecüle von chlorsaurem Kali so zersetzt, dass mit der Bildung von schwefelsaurem Kali und schwefliger Säure auch freies Chlor auftritt ($KO,\,ClO^5 + 2\,S = KO,\,SO^3 +$

$SO^2 + Cl$). Dieses Gemenge ist daher zur Füllung von Zündhütchen nicht anwendbar, weil das bei der Explosion frei werdende Chlor die Gewehrläufe angreift.

Das chlorsaure Kali erleidet durch Schwefelsäure eine Zersetzung in der Art, dass sie zunächst die Chlorsäure abscheidet und diese sich dann in Ueberchlorsäure und Unterchlorsäure zersetzt ($3\,KO, ClO^5 + 3\,SO^3 = 3\,KO, SO^3 + ClO^7 + 2\,ClO^4$). Dass diese Zersetzung eintritt, bemerkt man an dem Gelbwerden der von der Schwefelsäure getroffenen Stelle.

Die hierbei auftretende Unterchlorsäure, welche auch als eine rothgelbe, bei 20° siedende Flüssigkeit erhalten werden kann, ist eine äusserst zersetzbare Substanz und gibt ihren Sauerstoff an oxydirbare Körper mit der grössten Leichtigkeit ab. Mengt man fein geriebenes chlorsaures Kali mit fein geriebenem Zucker (das Mengen muss mit der Fahne einer Feder auf einem Bogen Papier geschehen, wie überhaupt chlorsaures Kali niemals mit brennbaren Substanzen trocken mit einem harten Körper zusammengerieben werden darf, indem leicht gefährliche Explosionen geschehen können), und lässt auf das Gemenge einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure fallen, so brennt dasselbe mit grosser Heftigkeit und weisser leuchtender Flamme ab.

Bringt man auf den Boden eines hohen Cylinderglases *a*, Fig. 94, etwas chlorsaures Kali und übergiesst dieses mit kaltem Wasser, stellt eine Trichterröhre *b*, deren Ende in eine etwas feinere Spitze ausgezogen ist, hinein, so dass die Spitze in dem chlorsauren Kali steht, und giesst dann in den Trichter concentrirte Schwefelsäure, so erleidet das chlorsaure Kali, wo es von der Schwefelsäure getroffen wird, die oben angegebene Zersetzung, und die entstehende Unterchlorsäure löst sich mit dunkelgelber Farbe im Wasser auf. Wirft man nun ein kleines Stück Phosphor in die Flüssigkeit, so oxydirt sich dieses auf Kosten der Unterchlorsäure und verbrennt mit grosser Lebhaftigkeit zu Phosphorsäure.

Ueberchlorsaures Kali,

KO, ClO^7. *(Perchlorate de potasse.)*

Das überchlorsaure Kali krystallisirt in wasserhellen rhombischen Säulen des zwei- und zweigliedrigen Krystallsystems.

Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich (65 Theile Wasser von 15° lösen nur 1 Theil überchlorsaures Kali).

Obgleich die darin enthaltene Ueberchlorsäure ein zusammengesetzteres Molecül bildet und mehr Sauerstoff enthält als die Chlorsäure, so ist sie doch viel weniger leicht zersetzbar und kann, für sich dargestellt, sogar destillirt werden. Desgleichen wirkt das überchlorsaure Kali auf brennbare Körper nicht mit so grosser Heftigkeit, und wird deshalb in der Feuerwerkerei wegen seiner gefahrloseren Handhabung dem chlorsauren Kali vorgezogen.

Chlorkalium.

K Cl. *(Chlorure de potassium.)*

Dieses Salz findet sich in der Asche der Pflanzen, besonders in der gewisser Strand- und Seepflanzen, in Meer- und Soolwassern, desgleichen in der Mutterlauge des Salpeters, und fällt als Nebenprodukt bei der Darstellung des chlorsauren Kalis ab.

Das Chlorkalium krystallisirt in weissen, luftbeständigen Würfeln, welche oft säulenartig verlängert sind. 100 Theile Wasser von 0° lösen 29,23 Theile Chlorkalium, und für jeden höhern Grad 0,2738 Theile, so dass die Löslichkeitszunahme eine gerade Linie bildet (siehe Löslichkeitstabelle S. 35). Die Lösung im Wasser geschieht unter grosser Temperaturerniedrigung, welche bedeutender ist als bei der Lösung des Kochsalzes im Wasser.

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

Es bestehen 5 Verbindungen des Kaliums mit dem Schwefel (Schwefellebern): Einfach-, Doppelt-, Dreifach-, Vierfach- und Fünffach-Schwefelkalium (KS; KS^2; KS^3; KS^4; KS^5).

Das Einfach-Schwefelkalium bildet sich bei der Explosion des Schiesspulvers (siehe dieses) und kann durch Glühen des schwefelsauren Kalis mit Kohle erhalten werden ($KO, SO^3 + 4C = KS + 4CO$). Bei Anwendung einer grösseren Menge von Kohle erhält man den S. 110 beschriebenen Pyrophor.

Das Schwefelkalium ist eine rothe, in Wasser leicht lösliche, an feuchter Luft zerfliessliche Masse. Durch die Einwirkung von

Säuren bildet sich das entsprechende Salz unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Die höheren Schwefelungsstufen des Kaliums scheiden bei der Behandlung mit Säuren Schwefel in Form von Schwefelmilch ab. Z. B. Fünffach-Schwefelkalium und Chlorwasserstoffsäure geben Chlorkalium, Schwefelwasserstoff und 4 At. Schwefel ($KS^5 + HCl = KCl + HS + 4S$).

Natrium,

Na. *(Sodium)* (At. = 23,2).

Das Natrium kommt in der unorganischen Natur hauptsächlich als Chlornatrium, als kieselsaures Natron (Bestandtheil vieler Mineralien und Gesteine bildend), ferner als kohlensaures, borsaures Natron (Borax) etc. vor. In der Pflanzenwelt findet man dasselbe hauptsächlich in der Asche der Strand- und Seepflanzen; im thierischen Organismus trifft man neben dem Chlornatrium besonders phosphorsaures Natron und Natron an organische Säuren gebunden. Wegen seines häufigen Vorkommens in dem Mineralreiche nannten die älteren Chemiker sein Oxyd Mineralkali *(Alkali minerale)*.

Die Natriumverbindungen sind für den thierischen Organismus von besonderer Wichtigkeit.

Das Natrium wird durch Glühen von kohlensaurem Natron mit Kohle in derselben Vorrichtung dargestellt, welche zur Gewinnung des Kaliums aus dem kohlensauren Kali angewendet wird.

Das Natrium ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall von 0,97 spec. Gewicht. Bei 50° ist es weich und schmilzt bei 90°; bei der Rothglühhitze kann es destillirt werden. An der Luft oxydirt es sich etwas weniger rasch als das Kalium. Das Wasser wird vom Natrium mit grosser Lebhaftigkeit zersetzt; das hierbei frei werdende Wasserstoffgas entzündet sich aber unter gewöhnlichen Umständen nicht; wird hingegen das Wasser dadurch dickflüssig gemacht, dass man Gummi in demselben auflöst, oder legt man auf die Oberfläche des Wassers ein Stück Fliesspapier und auf dieses erst die Natriumkugel, so wird die Bewegung derselben verlangsamt, die Abkühlung durch das Wasser vermindert und das Wasserstoffgas entzündet, wobei die Flamme durch

das entstehende Natron gelb gefärbt ist. Wegen seiner leichten Oxydirbarkeit muss das Natrium unter Steinöl aufbewahrt werden.

Verbindungen des Natriums.

Natronhydrat,

Na O, H O. *(Hydrate de soude.)*

Das Natronhydrat wird durch Zersetzung des kohlensauren Natrons mittelst gebrannten Kalks auf dieselbe Weise wie das Kalihydrat aus dem kohlensauren Kali dargestellt.

Dasselbe hat ähnliche Eigenschaften und Anwendungen wie das Kalihydrat.

Chlornatrium,

Na Cl. (Kochsalz, Steinsalz, Seesalz, *Chlorure de sodium, Sel marin.*)

Das Chlornatrium kommt in sehr bedeutenden Massen an einzelnen Orten der Erdrinde abgelagert vor und führt dann den Namen Steinsalz. Einzelne Quellen, welche über Steinsalzlager fliessen und von diesen mehr oder weniger auflösen, bringen dasselbe an die Erdoberfläche; derartige Quellen nennt man natürliche Soolen; ferner findet man dasselbe im Meerwasser gelöst und desgleichen in geringer Menge in fast allen Quell- und Flusswassern. Endlich enthalten alle thierischen Flüssigkeiten Kochsalz.

Die Gewinnung geschieht da, wo die Steinsalzlager leicht zugänglich sind, auf bergmännische Weise; sonst werden natürliche Soolen und, in wärmeren Gegenden, selbst das Meerwasser dazu verwendet. Sind die Steinsalzlager nicht erreichbar, so wird ein Bohrloch auf dieselben niedergeschlagen, in dieses Wasser geleitet, das, längere Zeit mit dem Kochsalz in Berührung, mehr oder weniger von demselben auflöst und mittelst Pumpen an die Erdoberfläche gefördert wird (künstliche Soolen).

Das Principielle der Darstellung des Kochsalzes aus dem Meerwasser oder den Soolen beruht darauf, das Lösungswasser zu verdampfen, das Kochsalz heraus zu krystallisiren und von anderen gleichzeitig mit vorkommenden Salzen zu trennen, dadurch, dass ein Theil derselben vor der Krystallisation des Koch-

salzes sich abscheidet, ein anderer Theil nach der Krystallisation in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Bei der Darstellung des Kochsalzes aus dem Meerwasser wird dasselbe in weit verzweigte Kanäle und Bassins geleitet und zurückgehalten; die Verdunstung des Wassers geschieht an der Luft und wird durch die herrschenden Seewinde und die höhere Temperatur der Gegenden, wo das Kochsalz auf diese Weise gewonnen wird, befördert. In Sibirien concentrirt man das Meerwasser dadurch, dass man es gefrieren lässt, wobei nur das Wasser gefriert und kochsalzreichere Flüssigkeit zurückbleibt, aus welcher nach und nach das Salz heraus krystallisirt.

Die Reichhaltigkeit einer Soole an Kochsalz wird mit dem Ausdruck ihrer „Löthigkeit" bezeichnet, so zwar, dass z. B. eine 25löthige Soole eine solche ist, die in 100 Theilen 25 Loth Kochsalz enthält (diese Löthigkeit besitzen die Soolen von Reichenhall und Dürrheim).

In folgender Tabelle sind die Hauptbestandtheile einiger bekannteren Soolen sowie des Wassers der Nordsee und des atlantischen Oceans angegeben:

	Schönebeck 10löthig	Nauheim 3löthig	Kreuznach 1¼löthig	Nordsee 3löthig	Atlant. Ocean 3½löthig
Kochsalz	9,623	2,506	1,415	0,242	2,500
Chlorkalium	0,007	Spur	0,006	0,135	—
Chlormagnesium . . .	0,083	0,085	0,023	0,242	0,350
Chlorcalcium	—	0,203	0,261	—	—
Kohlensaurer Kalk. . .	0,026	0,150	0,003	—	0,020
Kohlensaure Bittererde .	—	0,048	0,001	—	—
Kohlensaures Eisenoxydul	0,001	0,004	0,005	—	—
Schwefelsaures Kali . .	0,014	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk . .	0,339	0,005	—	0,120	0,010
Schwefelsaures Natron .	0,249	—	—	—	—
Schwefelsaure Bittererde.	0,012	—	—	0,206	0,580

Die geringhaltigen Soolen werden ebenfalls durch Verdampfen an der Luft concentrirt; zu diesem Zweck lässt man sie über Faschinen von Dornen laufen; man nennt diese Operation „das

Gradiren". Die Gradirhäuser sind dem herrschenden Winde zugekehrt, und je nach Beschaffenheit desselben, nach Temperatur und Trockenheit der Luft geht das Gradiren besser oder schlechter.

Indem die Soole über die Dornen wegläuft, verdunstet aber nicht blos ein Theil des Wassers, sondern einzelne vorhandene Substanzen werden ausgeschieden und überziehen die Dornen. Zunächst verdunstet die freie Kohlensäure der Soolen, dadurch verlieren kohlensaurer Kalk, Bittererde und Eisenoxydul ihr Lösungsmittel und scheiden sich — letzteres, indem es sich durch den Sauerstoff der Luft zu Eisenoxyd oxydirt — auf den Dornen ab; dann schlägt sich auch in dem Maasse, wie die Soole sich concentrirt, ein Theil des vorhandenen schwefelsauren Kalks (Gyps) nieder.

Ist die Soole sehr geringlöthig, so wird das Gradiren mehrmals wiederholt. Die weitere Concentration geschieht dann, wie bei den hochlöthigen Soolen, in flachen Pfannen mittelst Erwärmens. Beim Eindampfen nicht gradirter Soolen schlagen sich ebenfalls zuerst kohlensaurer Kalk und Bittererde und das Eisenoxyd, dann der Gyps und schwefelsaures Natron nieder; bei einer gewissen Concentration beginnt das Kochsalz herauszukrystallisiren; dasselbe wird herausgezogen und auf über der Pfanne befindliche, gegen dieselbe geneigte Bretter geworfen, wobei die Mutterlauge in die Pfanne zurückfliesst.

Das Kochsalz krystallisirt in Würfeln, welche sich meist eigenthümlich treppenförmig an einander lagern. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, und zwar nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur nur unbedeutend zu, indem 100 Theile Wasser von 12° 36 Theile Kochsalz lösen und dieselbe Menge von Wasser von 100° 40 Theile (siehe Löslichkeitstabelle S. 35), so dass man für gewöhnliche Zwecke die Löslichkeit für alle Temperaturgrade als gleich betrachten kann, und darnach in 100 Theilen gesättigter Lösung 27 Theile Kochsalz enthalten sind.

Das Kochsalz enthält kein Krystallwasser, wohl aber Decrepitationswasser (siehe S. 37). Es ist vollkommen luftbeständig und das Feuchtwerden des gewöhnlichen Kochsalzes beruht auf einer Verunreinigung durch Chlormagnium oder Chlorcalcium. Sein Geschmack ist rein salzig; in der Rothglühhitze schmilzt und bei noch höherer Temperatur verdampft es.

Das Kochsalz ist ein Körper von ausserordentlicher Wichtigkeit und findet ausser seiner Verwendung als Nahrung seinen hauptsächlichsten und massenhaftesten Verbrauch zur Darstellung der Soda.

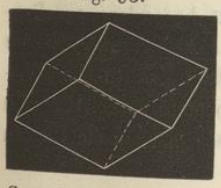
Salpetersaures Natron,

NaO, NO^5. (Natronsalpeter, sogenannter cubischer Salpeter, Chilisalpeter, *Nitrate de soude, nitre cubique.*)

Der Natronsalpeter kommt auf der Grenze zwischen Chili und Peru in dem öden Distrikt Atakama in einer Verbreitung von 50 Quadratmeilen in unglaublichen Massen vor.

Das salpetersaure Natron krystallisirt in sehr stumpfen Rhomboëdern, Fig. 95, und ist in Wasser viel leichter löslich als der Kalisalpeter, nämlich schon in seiner gleichen Gewichtsmenge und zwar unter starker Kälteentwickelung. Es zerfliesst an feuchter Luft; mit brennbaren Körpern verpufft es viel schwächer als Kalisalpeter und aus diesem Grunde und wegen seiner Zerfliesslichkeit ist es zur Pulverfabrikation nicht anwendbar.

Fig. 95.



Schwefelsaures Natron,

NaO, SO^3. (Glaubersalz, *Sulfate de soude.*)

Das schwefelsaure Natron kommt im Meerwasser, in Sool- und Mineralwassern vor, und wird in grosser Menge durch Zersetzung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure zum Zweck der Sodafabrikation gewonnen.

Das gewöhnlich krystallisirte schwefelsaure Natron bildet grosse, 10 Mol. Krystallwasser enthaltende Krystalle ($NaO, SO^3 + 10\,HO$). An trockener Luft verlieren sie das Krystallwasser und zerfallen zu einem weissen Pulver. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser zeigt die merkwürdige Erscheinung, dass sie bei 36° am grössten ist; erwärmt man daher eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung zu einem höheren Wärmegrade, so scheidet sich ein Theil des Salzes wiederum aus. (Siehe Löslichkeitstabelle S. 35.) Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass bis

zu 36° sich das Salz mit 10 Mol. Krystallwasser in Lösung befindet, dieses aber durch eine höhere Temperatur zersetzt wird und das entstehende wasserfreie Salz eine geringere Löslichkeit besitzt.

Kohlensaures Natron,

$Na\,O,\ C\,O^2$. *(Carbonate de soude.)*

Die durch das Einäschern von Strand- und Seepflanzen gewonnene Masse führt den Namen: natürliche Soda, und wird je nach den Localitäten, wo diese dargestellt wird, verschieden benannt. So heisst die in Spanien gewonnene: Barilla, die im südlichen Frankreich dargestellte: Salicor, die von der schottischen Küste: Kelp, die von der Küste der Normandie: Varec etc. Die beiden letzten Sorten dienen jetzt besonders zur Darstellung des Jods. Ausserdem wittert das kohlensaure Natron an einzelnen Theilen der Erde aus, so namentlich in den Steppen zwischen der Theiss und der Donau, besonders bei Szegedin (diese kohlensaures Natron enthaltende Erde nennen die Ungarn Szek [Keim]).

Die bei weitem grösste Quantität von kohlensaurem Natron wird aber jetzt aus dem Kochsalz dargestellt nach dem Verfahren von *Leblanc*, welcher es in der ersten französischen Revolution, in der grössten Bedrängniss der Republik, sehr uneigennützig bekannt machte. Das auf diese Weise gewonnene kohlensaure Natron führt den Namen: künstliche oder auch wohl englische Soda.

Dies Verfahren umfasst drei getrennte Operationen:

1) Das Kochsalz wird durch Schwefelsäure zersetzt und schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure gebildet ($Na\,Cl + H\,O,\ S\,O^3 = Na\,O,\ S\,O^3 + H\,Cl$).

2) Das erhaltene schwefelsaure Natron wird in der Flamme eines Reverberirofens mit Kohle und kohlensaurem Kalk geglüht. Hierbei müssen zwei getrennte Processe unterschieden werden:

a) Die Kohle wirkt auf das schwefelsaure Natron und es bilden sich Schwefelnatrium und Kohlenoxydgas ($Na,\ S\,O^3 + 4\,C = Na\,S + 4\,C\,O$).

b) Der kohlensaure Kalk verliert zunächst in der hohen Tem-

peratur seine Kohlensäure und der entstandene Kalk wirkt auf das Schwefelnatrium; es bilden sich Natron und, da ein Ueberschuss von Kalk zugesetzt wird, eine Verbindung von Schwefelcalcium mit Kalk ($2\,NaS + 3\,CaO = 2\,NaO + 2\,CaS,\,CaO$).

Ein grosser Theil des entstandenen Natrons nimmt Kohlensäure, welche im Ofen durch Verbrennung der Brennmaterialien gebildet wird, auf und wird zu kohlensaurem Natron.

3) Diese geglühte Masse wird mit warmem Wasser ausgelaugt, wobei sich das kohlensaure Natron auflöst, die Verbindung von Schwefelcalcium mit Kalk aber ungelöst bleibt. Aus dieser Flüssigkeit lässt man das kohlensaure Natron krystallisiren (krystallisirte Soda), oder man dampft sie zur Trockne und glüht den Rückstand (calcinirte Soda).

Das kohlensaure Natron krystallisirt mit 10 Mol. Wasser in grossen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems. An trockener Luft verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem weissen Pulver. Beim Erwärmen schmelzen sie zuerst in ihrem Krystallwasser, nach dem Entweichen desselben wird die Masse wieder fest und bei starker Rothglühhitze schmilzt das wasserfreie kohlensaure Natron zu einer farblosen Flüssigkeit.

Ammonium,

NH^4.

Bringt man Ammoniak (NH^3) (siehe S. 96) mit Säuren in Berührung, so werden diese vollkommen neutralisirt und es bilden sich krystallisirbare Verbindungen, welche die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen des Kaliums besitzen und mit denselben isomorph sind.

Entwickelt man in dem Kolben *A*, Fig. 96, Chlorwasserstoffsäure (siehe S. 99), in dem Kolben *B* Ammoniak (siehe S. 96) und leitet beide Gase in den grossen Ballon *C*, so verdichten sie sich in demselben zu einer weissen schneeähnlichen Masse von Salmiak. Zu den Bestandtheilen des Ammoniaks addirt sich hierbei 1 At. Wasserstoff, welcher von der angewandten Säure stammt, und es bildet sich das Mol. Ammonium (NH^4), das sich vollkommen wie ein Metall verhält, zwar für sich nicht dargestellt

werden kann, desgleichen nicht sein Oxyd, wohl aber dessen Schwefelverbindungen, Amalgame, Haloïd- und Sauerstoffsalze.

Giesst man in eine kleine Schale etwas Natriumamalgam (dargestellt durch Erwärmen von Natrium mit Quecksilber, und etwa 3 bis 5% Natrium enthaltend) und über dieses eine concentrirte Lösung von Salmiak (Chlorammonium), so schwillt die Masse um ihr vielfaches Volumen auf, indem sich Ammoniumamalgam bildet, welches eine butterartige Consistenz besitzt; auf der andern Seite entsteht Chlornatrium.

Das Salmiakmolecül, aus 1 At. Stickstoff, 4 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor bestehend, kann man sich auf zweierlei Weise constituirt vorstellen. Nach der einen ist es die Verbindung von Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure (NH^3, HCl), nach der andern die Verbindung von Ammonium mit Chlor (NH^4, Cl). Dass die letztere Ansicht die richtige ist, geht aus dem oben angeführten Verhalten zum Natriumamalgam hervor, indem die Reaction sich dadurch leicht erklärt, dass das Chlor sich mit dem Natrium, das Ammonium mit dem Quecksilber verbinden (NH^4, $Cl + NaHg = NH^4$, $Hg + NaCl$).

Verbindet sich eine Sauerstoffsäure mit Ammoniak, so addirt sich das Hydratwasser derselben zu den Bestandtheilen des Ammoniaks, wodurch das Oxyd des Ammoniums gebildet wird, welches mit der Säure ein Salz bildet. Z. B. Schwefelsäure (schwefelsaures Wasser) und Ammoniak gibt schwefelsaures Ammoniumoxyd ($NH^3 + HO, SO^3 = NH^4 O, SO^3$).

Man gebraucht zur Bezeichnung des Ammoniums häufig das Zeichen *Am.* Die Salze des Ammoniums werden übrigens gewöhnlich Ammoniaksalze genannt, indem diese Benennung durch langen Gebrauch sich Bürgerrecht erworben hat.

Verbindungen des Ammoniums.

Durch die trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen bildet sich unter einer grossen Reihe anderer Körper auch kohlensaures Ammoniak (kohlensaures Ammoniumoxyd) und befindet sich in der hierbei auftretenden wässerigen Flüssigkeit gelöst.

Dieses unreine kohlensaure Ammoniak ist das Material zur

Darstellung der Ammoniumverbindungen, von denen einige grosse Wichtigkeit für die Technik und die praktische Chemie besitzen.

Chlorammonium,

NH^4, Cl. (Salmiak, *Hydrochlorate d'ammoniaque.*)

Der Salmiak wird meistens durch Behandeln des unreinen kohlensauren Ammoniaks mit Chlorwasserstoffsäure, wobei unter Kohlensäureentwickelung dieses Salz sich bildet, nachherige Krystallisation und endlich Sublimation dargestellt.

Letztere Operation wird in grossen gläsernen Ballons ausgeführt, welche zur Hälfte mit dem unreinen Salmiak gefüllt und dann in einem Kessel in Sand bis zu dem Punkt eingegraben werden, bis zu welchem die Füllung reicht. Beim allmähligen Erwärmen sublimirt der Salmiak und schlägt sich im kältern Theile des Kolbens, der zum Sand herausragt, in krystallinischen Rinden an.

Nach Beendigung der Operation werden die Kolben zerschlagen und die Salmiakkuchen herausgenommen. Der Salmiak stellt so eine weisse, krystallinische, sehr zähe und daher schwer zu pulvernde Masse dar. In Wasser ist der Salmiak leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung kann er krystallisirt erhalten werden und zwar in regulären Octaëdern. Aus Flüssigkeiten, welche Harnstoff gelöst enthalten, krystallisirt er in Würfeln. Beim Erwärmen sublimirt er, ohne vorher zu schmelzen. Der Salmiak besitzt einen eigenthümlichen, sehr unangenehmen Geschmack.

Salpetersaures Ammoniak,

NH^4O, NO^5. (*Nitrate d'ammoniaque*, *nitrum flammans.*)

Dasselbe wird durch Neutralisation von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak mit Salpetersäure erhalten und bildet gestreifte Prismen, welche mit dem Kalisalpeter isomorph sind. An feuchter Luft zerfliessen sie und lösen sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit unter bedeutender Kälteentwickelung (siehe S. 32). Bei stärkerem Erwärmen verbrennt der Wasserstoff des Ammoniums auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Wasser; zu gleicher Zeit bildet sich Stickoxydul. In einen glühenden Tiegel oder auf glühende Kohlen geworfen geschieht diese Reaction unter Feuererscheinung, daher der Name: Flammsalpeter.

Schwefelammonium.

Das Ammonium verbindet sich gleich dem Kalium in mehreren Verhältnissen mit dem Schwefel; hier soll nur der Verbindung des Einfach-Schwefelammoniums mit Schwefelwasserstoff (NH^4S, HS. *Hydrosulfate d'ammoniaque*) Erwähnung geschehen, welche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit dargestellt wird ($NH^3 + 2\,HS = NH^4S, HS$).

Der Schwefelammonium-Schwefelwasserstoff, welcher der Kürze wegen gewöhnlich nur Schwefelammonium genannt wird, bildet eine farblose, durchdringend und sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, welche an der Luft stehend dadurch allmählig gelb wird, dass der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt wird und der Schwefel mit dem Schwefelammonium die höheren Schwefelungsstufen des Ammoniums bildet ($NH^4S, HS + O = NH^4S^2 + HO$).

Das Schwefelammonium hat als Reagens eine grosse Wichtigkeit, indem es zur Unterscheidung gewisser Gruppen von Metallen dient; hiebei treten folgende vier Fälle ein:

1) Die Salzlösungen werden durch dasselbe nicht gefällt: Metalle der Alkalien und alkalischen Erden.

2) Es fallen die Oxydhydrate der Metalle: Metalle der wirklichen Erden. Setzt man z. B. Schwefelammonium zu einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde, so bilden sich, unter der Mitwirkung von 3 Mol. Wasser, Thonerde (welche als Thonerdehydrat niederfällt), schwefelsaures Ammoniak und Schwefelwasserstoff ($Al^2O^3, 3\,SO^3 + 3\,NH^4S, HS = Al^2O^3 + 3\,NH^4O, SO^3 + 6\,HS$).

3) Es fallen die Schwefelverbindungen der Metalle: die Salze aller übrigen Metalle. Z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd und Schwefelammonium gibt Schwefelzink, schwefelsaures Ammoniak und Schwefelwasserstoff ($ZnO, SO^3 + NH^4S, HS = ZnS + NH^4O, SO^3 + HS$).

Da die Schwefelverbindungen einzelner Metalle verschieden gefärbt sind, so können aus der Farbe des Niederschlags einzelne Metalle unterschieden werden. So werden die Salze des Eisen-, Kobalt- und Nickeloxyduls, des Kupferoxyds schwarz, die des Manganoxyduls fleischroth, die des Wismuth-, Gold-, Platin-, Bleioxyds schwarzbraun, die des Zinkoxyds weiss, die des Antimons orange, die des Arsens und Zinnoxyds gelb gefällt.

Ein Theil der gefällten Schwefelmetalle ist im Ueberschusse des Schwefelammoniums löslich, indem diese Schwefelverbindungen Sulphosäuren sind, somit mit dem Schwefelammonium Sulphosalze bilden. So verhalten sich Antimon, Arsen, Zinn, Gold, Platin.

II. *Metalle der alkalischen Erden.*

Allgemeines Verhalten der Metalle der alkalischen Erden und ihrer Verbindungen.

1) Die Metalle der alkalischen Erden zersetzen noch das Wasser und oxydiren sich an der Luft.

2) Ihre Oxyde verbinden sich mit Wasser zu Hydraten. Durch Glühen verlieren Kalk- und Bittererdehydrat dieses Wasser, beim Baryt- und Strontianhydrat ist stärkeres Glühen und gleichzeitige Anwendung eines Luftstroms hierzu nothwendig.

3) Die Hydrate der alkalischen Erden sind in Wasser schwerlöslich und reagiren alkalisch.

4) Ihre kohlensauren Salze sind in Wasser unlöslich, daher werden die Lösungen ihrer Salze durch die fixen kohlensauren Alkalien gefällt.

5) Ihre kohlensauren Salze werden durch Glühen in einem Luftstrome zersetzt, die Kohlensäure entweicht und die Oxyde bleiben zurück.

6) Ihre phosphorsauren Salze sind in Wasser unlöslich, phosphorsaure Bittererde schwerlöslich.

7) Schwefelsaurer Baryt ist in Wasser ganz unlöslich, unbedeutend löslich schwefelsaurer Strontian, schwefelsaurer Kalk schwerlöslich, schwefelsaure Bittererde leichtlöslich; deshalb entsteht auch durch den Zusatz von Schwefelsäure in den Lösungen der Barytsalze, wenn sie auch noch so verdünnt sind, ein weisser Niederschlag; in den Lösungen der Kalksalze nur dann, wenn sie etwas concentrirter sind (und in diesem Falle ist der Niederschlag in einer grössern Menge von Wasser löslich). Die Lösungen der Bittererdesalze zeigen keine Fällung mit Schwefelsäure.

Baryum,

Ba. (At. = 68,5.)

Das Baryum kommt als schwefelsaurer Baryt (Schwerspath) ziemlich häufig, seltener als kohlensaurer Baryt (Witherit) auf der Erdoberfläche vor.

Zur Darstellung der Barytpräparate wird der fein gepulverte Schwerspath mit Kohle geglüht; unter Entwickelung von Kohlenoxydgas bildet sich Schwefelbaryum ($Ba\,O, S\,O^3 + 4\,C = Ba\,S + 4\,C\,O$). Beim Zersetzen des Schwefelbaryums durch Chlorwasserstoffsäure bilden sich Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff ($Ba\,S + H\,Cl = Ba\,Cl + H\,S$); ersteres kann aus der Lösung krystallisirt erhalten werden.

Eine Lösung von Chlorbaryum dient zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure.

Durch Fällen einer Chlorbaryumlösung mit kohlensaurem Ammoniak erhält man kohlensauren Baryt als einen weissen pulverigen Körper.

Durch Zersetzung des kohlensauren Baryts mittelst Salpetersäure wird der salpetersaure Baryt dargestellt; dieser dient gleichfalls als Reagens auf Schwefelsäure und wird bisweilen in der Feuerwerkerei zur Erzeugung grüner Lichter verwendet.

Strontium,

Sr. (At. = 43,9.)

Das Strontium kommt als schwefelsaurer Strontian (Cölestin) vor, und aus demselben wird auf dieselbe Weise, wie beim Baryt angegeben, Schwefelstrontium dargestellt, welches zur Fertigung der Strontianverbindungen dient.

Die Strontiansalze besitzen die Eigenschaft, die Flamme intensiv roth zu färben. In der Feuerwerkerei bedient man sich zu diesem Zwecke des salpetersauren Strontians, welcher durch Zersetzung des kohlensauren Strontians mit Salpetersäure und nachheriger Krystallisation gewonnen wird.

Derselbe bildet grosse, farblose, im Wasser lösliche Krystalle, welche dem regulären Systeme angehören.

Calcium,

Ca. (At. = 20.)

Dieses Metall kommt in Form seiner Salze sehr häufig auf der Erdoberfläche vor. Das Metall selbst ist silberweiss, sehr oxydirbar und im Ganzen wenig bekannt.

Verbindungen des Calciums.

Kohlensaurer Kalk,

CaO, CO^2. *(Carbonate de chaux.)*

Der kohlensaure Kalk ist ausserordentlich verbreitet und findet sich von den ältesten Formationen der Erdrinde an bis zu den neuesten, sich jetzt noch bildenden, ferner kommt er in der Pflanzen- und Thierwelt vor.

Kalkspath, Arragonit, carrarischer Marmor sind fast reiner kohlensaurer Kalk. Die gefärbten Marmorarten, die Kreide, die gewöhnlichen Kalksteine sind im Wesentlichen kohlensaurer Kalk mit Beimengungen von Thon, Kieselsäure, kohlensaurer Bittererde etc. Der Mergel ist ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Thon. Die Schalen der Schnecken und Muscheln, desgleichen die Korallen, ferner die Schalen der Vogeleier bestehen, der Hauptsache nach, aus kohlensaurem Kalk; ebenso ist er Bestandtheil der Knochen der höheren Thiere und des Menschen.

Der kohlensaure Kalk ist dimorph und kommt am häufigsten als Kalkspath in einer sehr grossen Menge von Formen krystallisirt vor, welche sich aber alle auf das Rhomboëder, Fig. 97, (drei- und einaxiges Krystallsystem) zurückführen lassen. Als Arragonit bildet er sechsseitige Säulen des rhombischen (ein- und einaxigen) Krystallsystems, Fig. 98. Durch Erwärmen zerfällt der Arragonit in ein Mehl von Krystallfragmenten,

Fig. 97.

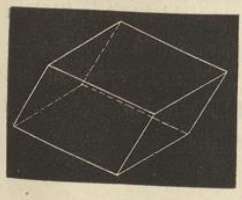
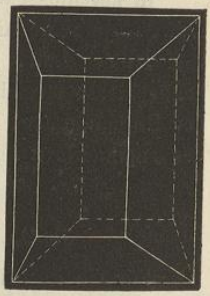


Fig. 98.



welche die Form des Kalkspathrhomboëders zeigen. Fällt man die kochende Lösung eines Kalksalzes durch ein kohlensaures Alkali, so zeigt der Niederschlag unter dem Mikroscop die Form des Arragonits, wendet man aber eine kalte Lösung des Kalksalzes an, so hat der Niederschlag die Form des Kalkspaths.

Der Kalkspath findet sich ausser in ausgebildeten Krystallen auch in krystallinischen Massen, welche eine deutliche Spaltbarkeit nach den Flächen des Kalkspathrhomboëders besitzen.

Die durchsichtigen Modificationen des Kalkspaths zeigen die Erscheinung der doppelten Strahlenbrechung (isländischer Doppelspath).

Der kohlensaure Kalk ist in reinem Wasser unlöslich, dagegen löslich in kohlensäurehaltigem, indem sich löslicher doppeltkohlensaurer Kalk bildet. Auf dieser Löslichkeit des doppeltkohlensauren Kalks und seiner Zersetzbarkeit in sich ausscheidenden neutralen kohlensauren Kalk und freie Kohlensäure beruhen die mannigfachen Vorkommnisse desselben. Je nach den Umständen, unter denen die Fällung stattfindet, hat der ausgeschiedene kohlensaure Kalk eine verschiedene äussere Form; so bildet er in Leitungen, durch welche kohlensauren Kalk enthaltende Wasser strömen, krystallinische Absätze, oder er erscheint in Form der Stalaktiten oder Tropfsteine, wenn derartige Wasser tropfenweise herunterfallen, oder er bildet eine milchige Trübung beim Erwärmen solcher Wasser, wobei der entstandene Niederschlag sich am Boden und den Wandungen der Gefässe festsetzt (Pfannen- oder Kesselstein, welcher aber bei gypshaltigem Wasser auch diesen enthält).

In geschlossenem Raume geglüht, schmilzt der kohlensaure Kalk, ohne seine Kohlensäure zu verlieren; geschieht das Glühen aber an der Luft, namentlich wenn ein Luftstrom über die glühende Masse streicht, so verliert er seine Kohlensäure schon bei der Rothglühhitze, indem Kalk zurückbleibt, welcher die Form des angewandten kohlensauren Kalks beibehält.

Calciumoxyd,

Ca O. (Kalk, gebrannter Kalk, *Chaux.*)

Für die Zwecke der Laboratorien stellt man sich reinen gebrannten Kalk dar, indem man Stücke von carrarischem Marmor

mit Kohlen in einen gewöhnlichen Windofen schichtet, letztere anzündet und niederbrennen lässt. Im Grossen geschieht das Brennen in eigens dazu construirten Oefen.

Der gebrannte Kalk bildet eine weisse, unschmelzbare Masse, welche, bis zum Glühen erhitzt, stark leuchtet (*Drummond*'sches Licht, siehe S. 119).

Mit Wasser verbindet sich der Kalk zu Kalkhydrat (CaO, HO), und zwar unter so bedeutender Temperaturerhöhung, dass ein Theil des Wassers zum Sieden kommt und verdampft (Löschen des Kalks). Unter Umständen kann sich die hierbei frei werdende Wärme so steigern, dass Schiesspulver und Holz entzündet werden können. Je reiner der Kalk ist, desto rascher löscht er sich, um so heftiger ist die Erscheinung; so dass sie bei chemisch reinem Kalke explosionsartig wird. Beim Löschen nimmt der Kalk bedeutend an Volumen zu und zerfällt zu einem weissen, zarten Mehl von Kalkhydrat.

Das Kalkhydrat löst sich in geringer Menge in Wasser (Kalkwasser), und zwar ist die Löslichkeit in kaltem Wasser grösser als in heissem, daher trübt sich kalt gesättigtes Kalkwasser beim Kochen. Das Kalkwasser reagirt alkalisch, zieht an der Luft Kohlensäure an und trübt sich durch Ausscheidung von kohlensaurem Kalk.

Das trockene Kalkhydrat zieht ebenfalls Kohlensäure an, doch nur sehr langsam. Hierbei entsteht eine Verbindung von kohlensaurem Kalk mit Kalkhydrat ($CaO, CO^2 + CaO, HO$).

In der Technik findet das Kalkhydrat mannigfache Anwendung, so in der Seifensiederei zur Darstellung der ätzenden Laugen, bei der Fabrikation der Soda und des Bleichkalks etc. Seine bedeutendste ist aber die zur Darstellung des Mörtels. Es sind zweierlei Arten von Mörtel zu unterscheiden: der gewöhnliche oder Luftmörtel und der unter Wasser erhärtende hydraulische oder Wassermörtel.

Der gewöhnliche Mörtel wird durch Mengen von Kalkbrei mit Sand dargestellt, von welchem, je nach der Reinheit des angewandten Kalks (fetter oder magerer Kalk), mehr oder weniger zugesetzt werden muss. Der Luftmörtel erhärtet nach und nach, indem das Wasser verdunstet, und verbindet die Steine beim Mauern durch Adhäsion. Allmählig zieht aber das Kalkhydrat

Kohlensäure aus der Luft an, und es bildet sich die oben angegebene Verbindung von kohlensaurem Kalk mit Kalkhydrat.

Kalksteine, welche 12—30 % Kieselsäure oder kieselsaure Verbindungen (Thon) enthalten, geben, wenn sie gelinde geglüht werden, einen magern Kalk, welcher aber einen Mörtel liefert, der unter Wasser in kürzerer oder längerer Zeit erhärtet und zwar bei einem Thongehalt von

10—12 % in 20 Tagen,
20—25 „ „ 2 „
25—30 „ „ einigen Stunden.

Solchen Mörtel nennt man hydraulischen; er findet eine wichtige Anwendung bei Wasserbauten. Beim Brennen derartiger Kalksteine wird die vorhandene Kieselsäure in einen Zustand versetzt, wodurch sie nach der Hand unter der Mitwirkung des zugesetzten Wassers eine chemische Verbindung mit dem Kalk eingeht, indem sich wasserhaltige Silicate des Kalks und der Thonerde bilden. Auf der Bildung derselben beruht das Erhärten des Wassermörtels.

Ein jeder Kalk kann durch den Zusatz von kieselsauren Verbindungen in passender Menge die Eigenschaft erlangen, unter Wasser zu erhärten. Derartige Silicate heissen Cemente; doch wird dieser Name überhaupt für hydraulische Kalke gebraucht. Als Cemente werden benutzt: Puzzolane, Bimsstein, Trass, Pechstein, Torfasche, Ziegelmehl etc., also Substanzen, welche im Wesentlichen aus kieselsaurer Thonerde bestehen.

Schwefelsaurer Kalk,

CaO, SO^3. *(Sulphate de chaux.)*

Der schwefelsaure Kalk findet sich wasserfrei als Anhydrit, ferner mit 2 Mol. Wasser verbunden als Gyps ($CaO, SO^3 + 2HO$).

Der Gyps kommt krystallisirt in Formen des zwei- und eingliedrigen Krystallsystems in den jüngern und jüngsten Gebirgsbildungen vor. Die Krystalle haben bisweilen eine bedeutende Grösse und ausgezeichnete Spaltbarkeit, so dass sie in dünne Platten getrennt werden können, welche sogar als Fensterscheiben Verwendung finden (Fraueneis oder Marienglas). Ausserdem findet sich der Gyps in faserigen Massen (Fasergyps) oder in fein körniger dichter Form (Alabaster).

Der Gyps ist so weich, dass er mit dem Nagel geritzt werden kann. In Wasser ist derselbe schwerlöslich (1 Theil in 500 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur). Seine Löslichkeit ist bei einer Temperatur von 35 ⁰ am grössten, so dass eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung beim Kochen sich trübt. Aus der wässerigen Lösung kann der Gyps in kleinen, aber wohl ausgebildeten, durchsichtigen, glänzenden Krystallen erhalten werden. Beim Erwärmen bis auf 133 ⁰ verliert der Gyps sein Krystallwasser und bildet dann eine amorphe weisse Masse (gebrannter Gyps), welche mit Wasser befeuchtet das Krystallwasser unter Erwärmung wiederum aufnimmt und unter Volumzunahme dabei erhärtet. Auf dieser Eigenschaft des gebrannten Gypses beruht die wichtige Anwendung desselben zu architectonischen Verzierungen, Herstellungen von Statuen etc. Steigt die Temperatur beim Brennen des Gypses zu hoch, so verliert er die Eigenschaft, das Krystallwasser wiederum aufzunehmen und mit Wasser zu erstarren (Todtbrennen).

Bei der Rothglühhitze schmilzt der schwefelsaure Kalk und bildet nach dem Erkalten eine blätterige krystallinische Masse gleich dem Anhydrit, welche gepulvert und mit Wasser angerührt nicht erstarrt.

Unterchlorigsaurer Kalk,

CaO, ClO. (Chlorkalk, Bleichkalk, *Hypochlorite de chaux.*)

Der Chlorkalk wird durch Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat dargestellt, indem sich hierbei unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium bildet und das Hydratwasser des Kalkhydrats abgeschieden wird ($2\,CaO, HO + 2\,Cl = CaO, ClO + CaCl + 2\,HO$). Der Chlorkalk ist somit ein Gemenge dieser drei Verbindungen, welches wegen der grössern Haltbarkeit des Präparats immer einen Ueberschuss von Kalkhydrat enthalten muss. Es stellt eine weisse, eigenthümlich, dem Chlor ähnlich riechende Masse dar, welche sich in Wasser unter Zurücklassung des Kalkhydrats löst.

Der Chlorkalk verdankt seine Anwendung als Bleichmittel der darin enthaltenen unterchlorigen Säure, welche durch die schwächsten Säuren, selbst die Kohlensäure, vom Kalke abgeschieden wird und in Berührung mit organischen Substanzen, namentlich mit

Farbstoffen, sich in Chlor und Sauerstoff spaltet, welche die Zersetzung derselben (das Bleichen) bewirken.

Phosphorsaurer Kalk,

$3\,CaO,\ PO^5$. *(Phosphate de chaux.)*

Der phosphorsaure Kalk kommt als Apatit vor, ferner, zwar in kleinen Mengen, doch weit verbreitet, in den meisten Gesteinen und so auch in den verschiedenen Bodenarten. Für die Pflanzenwelt ist derselbe von grosser Bedeutung, indem er den Pflanzen die zu ihrer Entwickelung nothwendigen phosphorsauren Salze liefert. In grösster Menge findet sich der phosphorsaure Kalk in den thierischen Knochen, deren Asche (Knochenerde) zu $^4/_5$ aus demselben besteht.

Der phosphorsaure Kalk ist ein sehr wichtiges Düngermaterial.

Salpetersaurer Kalk,

$CaO,\ NO^5$. *(Nitrate de chaux.)*

Bei der Salpeterbildung (siehe diese) entsteht hauptsächlich dieses Salz, welches aus einer concentrirten Lösung als eine krystallinische, in Wasser und Weingeist lösliche, an der Luft zerfliessliche Masse sich ausscheidet.

Chlorcalcium,

$CaCl$. *(Chlorure de calcium.)*

Diese Verbindung fällt als Nebenproduct bei der Darstellung des Ammoniaks (siehe S. 95) ab. Der hierbei erhaltene Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches unter Zurücklassung des vorhandenen überschüssigen Kalkhydrats das Chlorcalcium löst. Aus der sehr concentrirten Lösung krystallisirt dieses mit 6 Mol. Krystallwasser ($CaCl + 6\,HO$) in grossen farblosen zerfliesslichen Krystallen, die in Wasser sich unter bedeutender Temperaturerniedrigung lösen; wird hierbei statt Wasser Schnee oder fein gestossenes Eis angewendet, so kann die Temperatur bis auf -40^0 sinken. Beim gelinden Erwärmen schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser und verlieren den grössten Theil desselben; dabei bleibt eine weisse poröse Masse zurück. In der Rothglühhitze schmilzt das Chlorcalcium und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Sowohl das eingetrocknete poröse, wie das geschmolzene Chlorcalcium werden wegen ihrer Anziehungskraft für das Wasser zum Austrocknen von Gasen wie zur Entwässerung von Flüssigkeiten, z. B. des Weingeistes, benutzt.

Das wasserfreie Chlorcalcium löst sich in Wasser unter Wärmeentwickelung, indem es Krystallwasser aufnimmt.

Magnium,

Mg. *(Magnesium)* (At. = 12).

Das Magnium wird auf electrolytischem Wege durch Zersetzung des Chlormagniums dargestellt *(Bunsen)* und ist ein silberweisses, sehr glänzendes, ziemlich sprödes Metall von 1,743 spec. Gew. An der Luft oder in freiem Sauerstoffgase erwärmt verbrennt es mit sehr hellleuchtender Flamme zu schneeweissem Magniumoxyd. Wasser von mittlerer Temperatur wird langsam durch Magnium zersetzt.

Verbindungen des Magniums.

Magniumoxyd,

Mg O. (Bittererde, Talkerde, *Magnesia alba, magnésie.*)

Die Bittererde, welche durch Glühen der kohlensauren Bittererde dargestellt wird, ist ein weisses, sehr lockeres, leichtes, in keinem Ofenfeuer schmelzbares Pulver; in Wasser ist dasselbe sehr unbedeutend löslich; die Lösung reagirt alkalisch.

Mit den Säuren bildet das Magniumoxyd Salze, von denen die im Wasser löslichen einen unangenehmen bittern Geschmack besitzen, daher der Name Bittererde. Die Verbindungen der Kieselsäure mit der Bittererde, z. B. Talk, Speckstein etc., fühlen sich eigenthümlich fettartig an, und von ersterem Mineral stammt die Benennung Talkerde.

Folgende Salze der Bittererde kommen vor:

Kohlensaure Bittererde als Magnesit; kohlensaure Bittererde, verbunden mit kohlensaurem Kalk als Braunspath und als Dolomit (Bitterkalk); kieselsaure Bittererde als Talk, Speckstein, Meerschaum, Asbest etc.; Chlormagnium in Meer- und Soolwassern; schwefelsaure Bittererde in einzelnen Mineralwassern (Bitterwassern), so in denen von Saidschütz und Püllna; phosphorsaure

Bittererde in der Pflanzenwelt, namentlich in den Samen der Cerealien.

III. *Metalle der Erden.*

Aluminium,

Al. (At. = 13,7).

Das Aluminium, welches durch Zersetzung des Chloraluminiums mittelst Kaliums dargestellt werden kann, bildet kleine Kügelchen, welche unter dem Polirstahl Metallglanz annehmen.

Verbindungen des Aluminiums.

Das Aluminium bildet mit Sauerstoff nur 1 Oxyd:

die Thonerde,
(Alumine),

welche aus 2 At. Aluminium und 3 At. Sauerstoff besteht ($Al^2 O^3$ oder $\dddot{\underline{Al}}$). Die seltenen Edelsteine Saphir und Rubin, desgleichen der Korund und Smirgel sind im Wesentlichen Thonerde. Künstlich kann man sie durch Fällen der Lösungen eines Thonerdesalzes mittelst Ammoniaks, Auswaschen und Glühen des Niederschlags erhalten. Sie bildet eine weisse, amorphe, in Wasser ganz unlösliche, geschmacklose, nur im Knallgasgebläse schmelzbare Masse. Mit Säuren bildet sie die Thonerdesalze, welche, wenn sie in Wasser löslich sind, sauer reagiren und einen zusammenziehenden Geschmack besitzen.

In den Lösungen der Thonerdesalze erzeugen die Alkalien und kohlensauren Alkalien einen weissen sehr voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat, welches bei Anwendung von Kali- oder Natronhydrat sich mit Leichtigkeit im Ueberschuss derselben löst, indem sich lösliche Salze bilden, in welchen die Thonerde die Rolle einer Säure spielt.

Das Thonerdehydrat besitzt eine grosse Anziehung zu den organischen Farbstoffen; setzt man daher zu der Lösung eines Thonerdesalzes eine Lösung eines derartigen Farbstoffs und schlägt dann die Thonerde durch ein kohlensaures Alkali nieder, so fällt

das Thonerdehydrat durch den Farbstoff gefärbt nieder (Farblacke). Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung der Thonerdesalze in der Färberei (Beitzen). Die zu diesem Zwecke am häufigsten gebrauchten Thonerdesalze sind die Alaune.

Die Alaune sind Doppelsalze von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak. Sie krystallisiren mit 24 Mol. Wasser im regulären Krystallsystem, und in ihnen kann auch die Thonerde durch die isomorphen Metalloxyde Eisen-, Mangan- und Chromoxyd ohne Aenderung der Krystallform ersetzt werden. (Siehe S. 43.)

Kieselsaure Thonerde.

Die Gruppe von Mineralien und Gesteinen, welche aus kieselsaurer Thonerde bestehen, oder diese als Bestandtheil enthalten, ist sehr gross; so sind die Mineralien Cyanit, Andalusit etc., kieselsaure Thonerde. In Verbindung mit kieselsaurem Kali oder Natron bildet sie die Feldspathe; diese sind aber Bestandtheile des Granits, Gneisses, Syenits, Klingsteins, Trachyts etc. Man unterscheidet den gewöhnlichen oder Kalifeldspath ($\dot{K}\dddot{Si} + \dddot{\cancel{Al}}\dddot{Si}^3$) und den Natronfeldspath oder Albit ($\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{\cancel{Al}}\dddot{Si}^3$). Durch die Einwirkung der Kohlensäure der Atmosphäre werden die Feldspathe allmählig zersetzt und durch das Wasser das löslich gewordene kieselsaure Kali oder Natron weggeführt. Der übrig bleibende, in Wasser unlösliche Rückstand führt den Namen Thon, welcher theils an der Stelle, wo er durch die Zersetzung der Gesteine entstand, Lager bildet oder aber von dem Wasser weggeschwemmt, an andern Stellen in verschiedenen Graden der Reinheit abgelagert gefunden wird.

Der reinste Thon ist der Kaolin oder Porzellanthon, welchen man sich aus dem Feldspath so entstanden vorstellen kann, dass von den Bestandtheilen dreier Mol. Feldspath sämmtliches Kali und 8 Mol. Kieselsäure vom Wasser gelöst wurden und er als Rest zurückblieb.

$$(3\,\dot{K}\dddot{Si} + \dddot{\cancel{Al}}\dddot{Si}^3) = 3\,\dot{K} + 3\,\dddot{\cancel{Al}} + 12\,\dddot{Si}$$

davon ab: $3\,\dot{K}$ und $8\,\dddot{Si}$

bleibt: $\dddot{\cancel{Al}}^3$, $\dddot{Si}^4$, Kaolin.

Der Thon bildet, je nach seiner Reinheit, eine weisse oder durch fremdartige Beimengungen sehr verschieden gefärbte Masse. Im Wasser schwemmt er sich auf und setzt sich aus demselben nur sehr allmählig wiederum ab. Man benutzt diese Eigenschaft, um den Thongehalt eines Bodens zu bestimmen, indem man denselben trocknet, wiegt, mit Wasser anrührt, dieses abgiesst und die Operation so lange wiederholt, als es sich durch aufgeschwemmten Thon noch getrübt zeigt, dann den Rückstand (Sand) trocknet und wiederum wiegt. Der Gewichtsverlust gibt den Thongehalt des Bodens an. (Mechanische Analyse des Bodens.)

Einzelne Arten von Thon bilden mit Wasser eine bildsame plastische Masse (fetter Thon). Durch fremdartige Beimengungen verliert er diese Eigenschaft (magerer Thon). Ein Gemenge von Thon und Kalk nennt man Mergel.

Der Thon hat eine grosse Adhäsion zum Wasser und gibt dieses beim Austrocknen schwer wieder ab; dabei schwindet er aber bedeutend und bekommt Risse. Beim Anhauchen zeigt er einen eigenthümlichen Geruch (Thongeruch), welcher von in seinen Poren condensirtem Ammoniak herrührt.

Die oben angegebene Zersetzungsweise der feldspathigen Gesteine ist für die Pflanzenwelt von der grössten Bedeutung, indem derselben dadurch zwei unentbehrliche Nahrungsmittel in löslicher Form geboten werden und durch den entstehenden Thon die physikalischen Eigenschaften des Bodens, namentlich in Bezug der wasserfassenden und wasserhaltenden Kraft desselben, hauptsächlich bedingt werden.

Der Thon dient ausserdem zur Darstellung der mannigfachen Thonwaaren.

B. Schwere Metalle.

Erste Gruppe,

Metalle, welche aus der angesäuerten Lösung ihrer Salze durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

Eisen,

Fe. *(Fer)* (At. = 28).

Vollkommen reines Eisen kann nur erhalten werden durch Reduction von erhitztem Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas. Man kann sich hierzu einer Vorrichtung bedienen, wie sie S. 66 zur Reduction des Kupferoxyds beschrieben wurde. Hierbei erhält man das Eisen als ein schwarzes, sehr feines Pulver, welches an der Luft sich pyrophorisch verhält; um es daher aufzubewahren, wird nach Vollendung der Reduction die Röhre an beiden Enden zugeschmolzen. Auch durch Reduction von Einfach-Chloreisen mittelst Wasserstoffgas in einer Glasröhre kann dasselbe als ein glänzender Ueberzug, in welchem zuweilen reguläre Octaëder zu erkennen sind, dargestellt werden.

Das reinste, in grösserer Masse darstellbare Eisen erhält man durch Zusammenschmelzen von feinem Klavierdraht unter Anwendung gewisser Vorsichtsmassregeln. Ein solches Eisen hat eine zinnweisse Farbe, ein spec. Gew. von 7,8 und ist sehr weich und geschmeidig; bei der Weissglühhitze lässt es sich schweissen, schmilzt aber erst bei einer Temperatur, welche über 1500° liegt. Seine Krystallform scheint dem regulären Systeme anzugehören. Die Structur ist körnig, wird aber beim Behandeln unter dem Hammer oder der Walze sehnig und der Bruch hackig. Vom Magnet wird dasselbe angezogen und wird in Berührung mit einem Magnet selbst magnetisch. An trockener Luft oxydirt es sich nicht, wohl aber an feuchter und kohlensäurehaltiger (Rost). Sobald auf dem Eisen sich eine Oxydschichte gebildet hat und Wasser zugegen ist, wird die Oxydation dadurch beschleunigt, dass zwischen der Rostschichte und dem metallischen Eisen sich ein galvanischer Strom herstellt, wobei das Eisen den electro-positiven, der Rost den electro-negativen Pol bildet, Wasser zersetzt wird und der ausgeschiedene Sauerstoff das Eisen oxydirt.

An der Luft erhitzt oxydirt sich das Eisen sehr leicht und bildet einen schwarzen Ueberzug, welcher unter dem Hammer abspringt (Hammerschlag).

Die Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure werden von dem Eisen mit grosser Leichtigkeit unter Wasserstoffentwickelung zersetzt, und es bilden sich im ersten Falle: Einfach-Chloreisen, im zweiten: schwefelsaures Eisenoxydul.

Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff.

Es bestehen zwei basische Oxyde des Eisens:

1) Das Eisenoxydul; enthält auf 1 At. Eisen 1 At. Sauerstoff ($Fe\,O$) und ist eine starke Base.
2) Das Eisenoxyd; enthält auf 2 At. Eisen 3 At. Sauerstoff ($Fe^2\,O^3$); seine basischen Eigenschaften sind viel schwächer. Das Eisenoxyd kann durch Glühen der Eisenoxydsalze dargestellt werden. Seine Farbe ist bei Anwendung verschiedener Salze verschieden, vom Schwarzbraun bis zum schönen Roth. Das Eisenoxyd kommt auch als Mineral vor (Rotheisenstein und Eisenglanz) und wird als rothe Farbe zum Anstrich und in der Porzellanmalerei angewendet.

Diese beiden Oxyde verbinden sich mit einander zu Eisenoxyduloxyd ($Fe\,O, Fe^2\,O^3$), welche Zusammensetzung der Hammerschlag und der Magneteisenstein besitzt.

Eisenoxydulsalze.

Die krystallisirten Eisenoxydulsalze und ihre Lösungen haben eine hellgrüne Farbe und einen eigenthümlichen, dintenhaften Geschmack; beim Zusatz von Kali, Natron oder Ammoniak bildet sich im ersten Augenblicke ein weisser Niederschlag, welcher aber rasch Sauerstoff aus der Luft anzieht, sich dunkel färbt und endlich in zimmtbraunes Eisenoxydhydrat übergeht.

Durch die kohlensauren Alkalien werden sie als kohlensaure Salze gefällt, nicht aber durch die kohlensauren alkalischen Erden (mit Ausnahme der künstlich dargestellten basich kohlensauren Bittererde).

Gelbes Blutlaugensalz gibt einen hellblauen, rothes einen dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau).

Von den Salzen des Eisenoxyduls erwähnen wir nur:

Schwefelsaures Eisenoxydul
(Eisenvitriol, *Sulfate de protoxyde de fer*).

Dieses wird durch Rösten von natürlich vorkommendem Schwefeleisen (Schwefelkies) und nachheriges Auslaugen, oder durch Behandeln von metallischem Eisen mit Schwefelsäure dargestellt. Es krystallisirt mit 7 Mol. Krystallwasser ($FeO, SO^3 + 7 HO$) in grossen Krystallen des zwei- und eingliederigen Systems. An der Luft oxydiren sie sich zu basich schwefelsaurem Eisenoxyd, welches als gelbbraunes Pulver die Krystalle überzieht.

Eisenoxydsalze.

Die Eisenoxydsalze sind nicht krystallisirbar und zeigen in Lösung eine gelbe bis braunrothe Farbe.

Aetzende und kohlensaure Alkalien fällen zimmtbraunes Eisenoxydhydrat, letztere unter Kohlensäureentwickelung, indem keine Verbindung des Eisenoxyds mit Kohlensäure existirt.

Die kohlensauren alkalischen Erden fällen Eisenoxydhydrat (Unterschied von den Eisenoxydulsalzen).

Gelbes Blutlaugensalz gibt einen dunkelblauen Niederschlag, rothes nur eine braungrüne Färbung.

Schwefelwasserstoff reducirt das Eisenoxyd in seinen Salzen zu Eisenoxydul unter Abscheidung von Schwefel ($Fe^2O^3 + HS = 2 FeO + HO + S$), desgleichen geschieht diese Reduction beim Kochen der Eisenoxydsalze mit metallischem Eisen oder Zink.

Mit Chlor bildet das Eisen zwei Verbindungsstufen, von denen das Eisenchlorür ($FeCl$) dem Eisenoxydul, das Eisenchlorid (Fe^2Cl^3) dem Eisenoxyd entspricht. Das Eisenchlorür zeigt sämmtliche Reactionen der Eisenoxydulsalze, das Eisenchlorid die der Oxydsalze.

Schwefelverbindungen des Eisens.

Die Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel ist sehr gross, so zwar, dass ein inniges Gemenge von fein vertheiltem Eisen

und Schwefel beim Befeuchten mit Wasser unter bedeutender Erwärmung sich verbindet; desgleichen entsteht, wenn man auf eine glühende Eisenstange Schwefel bringt, Schwefeleisen, welches schmilzt und abfliesst.

In beiden Fällen bildet sich Einfach-Schwefeleisen ($Fe\,S$), welches als Material zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs (siehe S. 94) dient und zu diesem Zwecke durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Schwefel dargestellt werden kann.

Die dem Eisenoxyd correspondirend zusammengesetzte Schwefelungsstufe des Eisens ($Fe^2\,S^3$) kommt als Bestandtheil des Kupferkieses und Buntkupfererzes vor.

Die verbreitetste Schwefelungsstufe des Eisens aber ist das Doppelt-Schwefeleisen ($Fe\,S^2$), welches die Mineralien Schwefelkies und Speerkies bildet.

Der Magnetkies ($Fe^7\,S^8$) ist ebenfalls ein Schwefeleisen.

Verbindungen des Eisens mit dem Kohlenstoff.

Wenn Eisen sich mit 1—6 % Kohle verbindet, so bildet es das Roh- oder Gusseisen und den Stahl. Beide sind um ein Beträchtliches leichter schmelzbar, als das Eisen, und ihre Schmelzbarkeit nimmt ab mit abnehmendem Kohlenstoffgehalte.

Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen.

Unter Eisenerzen versteht man nur die natürlich vorkommenden Oxyde des Eisens und den Spatheisenstein, indem diese allein zur Eisengewinnung angewendet werden können, wogegen die Schwefelverbindungen des Eisens, namentlich der so häufig vorkommende Schwefelkies und Magnetkies zu diesem Zwecke nicht brauchbar sind.

Folgende Eisenerze werden verhüttet:

Magneteisenstein ($Fe\,O$, $Fe^2\,O^3$); er kommt in Formen des regulären Systems krystallisirt vor und ist eines der geschätztesten Eisenerze.

Eisenglanz; ist deutlich krystallisirtes, Rotheisenstein krystallinisches oder amorphes Eisenoxyd ($Fe^2\,O^3$).

Spatheisenstein ($Fe\,O$, $C\,O^2$); kommt in Rhomboëdern

des drei- und einaxigen Krystallsystems und in krystallinischen Massen vor. Das Eisen ist darin zum Theil durch die isomorphen Metalle, namentlich Mangan und Magnium, vertreten (siehe S. 43).

Brauneisenstein; ist Eisenoxydhydrat, welches theils durch Oxydation aus dem Spatheisensteine entstand (zeigt dann folgende Zusammensetzung: Fe^2O^3, HO), theils aus dem Schwefeleisen (dieses besitzt folgende Formel: $2\,Fe^2O^3$, $3\,HO$). Entweder findet sich der Brauneisenstein am Ort seiner Entstehung oder er wurde weggeschwemmt und bildet, mit Thon, Kalk und Sand gemengt, mehr oder minder mächtige Lager, deren Reichthum an Eisen sehr verschieden ist. So stellt der Thoneisenstein, welcher ein sehr verbreitetes Eisenerz ist, ein Gemenge von Thon und Spatheisenstein, welcher mehr oder weniger in Eisenoxydhydrat übergegangen ist, dar; ferner enthält er noch Beimengungen von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Bittererde; desgleichen sind die Bohnerze kieselsäure- und thonhaltige Brauneisensteine. Das Eisenoxydhydrat kommt überdies äusserst häufig in den geschichteten Gesteinen vor und bewirkt deren Färbung; auch findet man dasselbe in den verschiedenen Bodenarten.

Die sogenannten Sphärosiderite sind ebenfalls Gemenge von Spatheisenstein und dem aus ihm hervorgegangenen Brauneisenstein.

Raseneisensteine (Wiesenerz, Sumpferz) sind Eisenoxydhydrat, welches aus eisenhaltigen Wassern durch Mitwirkung von faulenden organischen Substanzen in Sümpfen, Torfmooren etc. abgeschieden wurde. Sie haben immer eine Beimengung von Sand und einen Gehalt an phosphorsaurem Eisenoxyd und liefern daher schlechtere Schmiedeisensorten.

Das Principielle der Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen beruht darauf, dass das Eisenoxyd bei höherer Temperatur durch Wasserstoff, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffe reducirt wird, dass aber die letzteren hierbei einen Theil ihres Kohlenstoffs an das Eisen abgeben, sich leichtflüssige Kohlenverbindungen des Eisens bilden (Roh- oder Gusseisen), und dass die den Erzen beigemengten Substanzen zu einer leichtflüssigen glasartigen Masse, den Schlacken, zusammenschmelzen.

Die Schlackenbildung beruht auf dem Entstehen von Silicaten und zwar am zweckmässigsten eines solchen, welches aus 2 Mol.

Kieselsäure mit 3 Mol. der Oxyde der isomorphen Metalle: Eisen, Mangan, Calcium, Magnium und Kalium besteht:

$$3 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ Mn \\ Ca \\ Mg \\ K \end{matrix} \right\} O, 2\ Si\,O^3.$$

Diese Schlacken besitzen je nach ihrem geringern oder grössern Gehalt an Eisenoxydul eine hell- bis dunkelgrüne Farbe.

Die in den Eisenerzen enthaltenen Beimengungen sind der Hauptsache nach Thon und Sand (Kieselsäure), beides sehr schwerschmelzbare Substanzen, welche den Ofen bald verstopfen und das Zusammenschmelzen der reducirten Eisentheilchen verhindern würden. Es wird deshalb derartigen Erzen kohlensaurer Kalk in einem solchen Mengenverhältnisse zugesetzt, dass sich eine Schlacke von obengenannter Zusammensetzung und möglichst eisenarm (weil sonst ein Verlust an der Ausbeute des Eisens eintreten würde) bilden kann. Besteht die Beimengung der Erze hauptsächlich aus Kalk, welcher ebenfalls unschmelzbar ist, so wird umgekehrt Kieselsäure (quarzige Gesteine etc.) zugesetzt. Diese Zusätze nennt man „Zuschläge". Ferner wird Holzkohle oder Coaks in der zum Niederschmelzen erforderlichen Menge zugefügt, und dieses Gemenge von Erz, Kohle und Zuschlägen nennt man „Beschickung".

Die Gewinnung des Roheisens geschieht in grossen 30—50′ hohen Oefen (Hohöfen), welche bei guter Construction und geregeltem Gange der Arbeit Jahre lang in Betrieb bleiben können. Fig. 99 zeigt den Durchschnitt eines derartigen Ofens.

Er besteht aus einem Kernschachte *a*, der durch eine mit Schlacken ausgefüllte Füllung *b* von dem äussern Schachte, Rauschachte oder Mantel *c*, welcher den erstern umgibt, getrennt ist; die Festigkeit des letzteren wird durch die eisernen Klammern *d* unterstützt. Der oberste Theil des Schachts wird die Gicht genannt. Im untern Drittel verengt sich der Schacht und bildet den Theil *e*, welcher die Rast heisst. Den unter diesem befindlichen Raum nennt man das Gestell *f*. In diesem sind an drei Seiten die Düsen des Gebläses *g* angebracht; an der vierten befindet sich der Arbeitsraum *h*. Der unterste Theil des Gestells bildet den Herd *i* und dient zur Ansammlung des geschmolzenen Eisens und

der Schlacke. Gegen die Arbeitsseite ist der Herd durch einen querlaufenden Stein *k*, Tümpelstein, welcher durch das Tümpeleisen *l* unterstützt wird, und durch den Wallstein *m* geschlossen. Zwischen beiden befindet sich ein Zwischenraum zum Abfliessen der Schlacke, welche über die an den Wallstein sich lehnende schiefe Ebene *n*, Schlackentrift, abläuft. Zwischen dem Wallstein und der Seitenmauer ist eine Spalte gelassen, die mit Gestübbe (einem Gemenge von Kohle und Lehm) verstopft ist, und in welcher das Stichloch zum Ablassen des geschmolzenen Eisens angebracht wird.

Vor dem Verschmelzen werden die Erze meistens geröstet und dadurch die vorhandenen flüchtigen Körper entfernt, so namentlich das Hydratwasser der Eisenoxydhydrate und die Kohlensäure des Spatheisensteins; ferner werden hierbei die Erze gelockert und zur leichtern Reduction befähigt.

Die Beschickung wird durch die Gicht in den Ofen geworfen und sinkt durch das allmählige Abbrennen und Schmelzen nieder. Im obersten Theile des Schachts, wo die Temperatur am niedrigsten ist, entweicht zuerst die nicht zu vermeidende Feuchtigkeit der Beschickung, dann die Kohlensäure des vorhandenen kohlensauren Kalks (*op*: Vorwärm-Zone). Im weitern Niedergehen werden die Oxyde reducirt (*pq*: Reductions-Zone) und zwar:

1) durch Kohlenoxydgas, welches sich durch die Einwirkung der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure auf die glühenden Kohlen bildet;
2) durch Kohlenwasserstoffe, welche sowohl unter dem Einfluss der hohen Temperatur auf die immer noch wasserstoffhaltigen Kohlen, als auch durch die Zersetzung gebildet werden, welche das mit der Gebläseluft in den Ofen gelangende Wassergas in Berührung mit glühenden Kohlen erleidet;
3) durch Wasserstoffgas, welches ebenfalls bei der letztgenannten Zersetzung frei wird, ausserdem aber auch dadurch, dass die Kohlenwasserstoffe im untern Theile des Ofens durch das Eisen unter Bildung von Kohleneisen zersetzt werden;
4) endlich wirkt auch das im Ofen sich bildende Cyan (eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff) (siehe dieses) reducirend.

Beim weitern Niedergehen nimmt das Eisen in der Rast Kohlenstoff auf (*q r:* Kohlungs-Zone). Die Kohlung geschieht durch Zersetzung der Kohlenwasserstoffe, des Kohlenoxyds und des Cyans. Im obern Theile des Gestells schmilzt das gekohlte Eisen und die Schlacke (*r s:* Schmelz-Zone) und fliessen herab; hierbei schützt die Schlacke dadurch, dass sie die herabtropfenden Eisentheilchen umhüllt und, im Herde angelangt, dadurch, dass sie als specifisch leichterer Körper auf dem Eisen schwimmt und dasselbe vor der oxydirenden Wirkung der Luft des Gebläses (*s t:* Oxydations- oder Verbrennungs-Zone) bewahrt. In dem Maasse als die Schlacke sich ansammelt, fliesst sie über den Wallstein und die Schlackentrift fortwährend ab. Wenn der Herd mit geschmolzenem Roheisen angefüllt ist, so wird es durch das Stichloch in rinnenförmige Vertiefungen, welche sich im Sande des Bodens der Hütte befinden, abgelassen, in denen es erstarrt und die sogenannten Flossen, Gänze oder Masseln bildet. Auch wird es wohl direct zum Guss verwendet.

Eigenschaften des Roh- oder Gusseisens.

Je nach dem Gange des Ofens wird ein sehr weisses, hell- bis schwarzgraues Roheisen erhalten.

Das weisse Roheisen, von dem die weissesten Modificationen den Namen Spiegeleisen führen, ist deutlich krystallinisch, hat einen glänzenden grossblätterigen Bruch, ist so hart, dass es von keiner Feile angegriffen wird, und so spröde, dass es sich pulvern lässt. Sein Kohlenstoffgehalt beträgt $3\frac{1}{2}$ bis beinahe 6 %. Das weisse Roheisen ist leichter schmelzbar als das graue und behält beim raschen Erkalten alle angegebenen Eigenschaften; wird es dagegen langsam abgekühlt, so geht es in graues Roheisen über, dadurch, dass ein Theil des darin enthaltenen Kohlenstoffs in Form von Graphit abgeschieden wird, welcher die Masse in den feinsten Blättchen durchzieht.

Behandelt man weisses Roheisen mit concentrirter erwärmter Salzsäure, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung Eisenchlorür; zugleich entsteht aus dem gesammten Kohlenstoffgehalt des Roheisens und dem frei werdenden Wasserstoff ein Kohlenwasserstoff von eigenthümlichem unangenehmem Geruch.

Das graue Roheisen löst sich in Salzsäure ebenfalls unter Entwickelung von kohlenwasserstoffhaltigem Wasserstoff; aber zu-

gleich scheidet sich der in ihm enthaltene Graphit in sehr feinen Blättchen ab. Die Ursache der dunkleren Farbe des grauen Roheisens liegt somit nicht in dessen grösserem Gehalte an Kohlenstoff, sondern darin, dass ein Theil desselben chemisch gebunden, der andere als Graphit mechanisch beigemengt ist, wogegen im weissen Roheisen der ganze Kohlenstoffgehalt sich in chemischer Verbindung mit dem Eisen befindet. So ergab:

ein sehr weisses	Spiegeleisen	5,80%	chem. geb. Kohle,			
„ graues	Gusseisen	2,78 „	„	„	„	u. 1,99% als Graphit,
„ sehr dunkelgraues	„	0,48 „	„	„	„	u. 3,85% als Graphit.

Das graue Roheisen wird beim Schmelzen und nachherigen raschen Erkalten mehr oder weniger in weisses Roheisen übergeführt, indem der mechanisch beigemengte Graphit in chemische Verbindung mit dem Eisen tritt.

Das graue Roheisen ist weniger hart und zieht sich beim Schmelzen und nachherigen Erkalten weniger zusammen, eignet sich daher besser zum Guss, auch deshalb, weil dasselbe zwar schwerer schmelzbar, dagegen dünnflüssiger ist als das weisse.

Ein Gemenge von weissem und grauem Roheisen wird halbirtes Roheisen genannt.

Das Roheisen ist mehr oder weniger durch andere Substanzen verunreinigt, so durch Silicium (entstanden durch Reduction der Kieselsäure) Schwefel, Phosphor, Arsen etc.

Darstellung des Stabeisens.

Die Darstellung des Stabeisens aus dem Roheisen beruht auf der Verbrennung des grössten Theils der vorhandenen Kohle im Eisen, theils durch den Sauerstoff der Luft, theils durch den der zugesetzten sehr eisenoxydulreichen Schlacke, wobei ein Theil des Eisenoxyduls zu metallischem Eisen reducirt wird. *) Zugleich werden die das Eisen verunreinigenden Substanzen mehr oder

*) Die zugesetzte Schlacke besteht aus 6 Mol. Eisenoxydul und 1 Mol. Kieselsäure; sie gibt 3 At. Sauerstoff zur Oxydation ab, 3 At. Eisen werden metallisch ausgeschieden und es bleibt ein Silicat zurück, welches nur 3 Mol. Eisenoxydul auf 1 Mol. Kieselsäure enthält ($\dot{Fe}^6 \dddot{Si} = \dot{Fe}^3 \dddot{Si} + 3\,Fe + 3\,O$).

weniger durch Oxydation entfernt, indem sie in die Schlacke gehen. Diese Operation heisst das Frischen und wird entweder auf einem Herde oder in einem Flammofen ausgeführt.

Beim Frischen auf dem Frischherde wird das Roheisen mit Holzkohlen niedergeschmolzen und unter Zusatz eisenreicher Schlacken der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft so lange ausgesetzt, bis die geschmolzene Masse diesen Zustand verloren, eine zähe Consistenz angenommen hat und die Umwandlung in Stabeisen vollendet ist. Das gefrischte Stück (Deul oder Luppe) wird unter dem Hammer in längliche Stücke ausgeschmiedet und dabei die Schlacke ausgepresst.

Das Frischen im Flammofen wird Puddlingsprocess genannt; hierbei werden Steinkohlen oder Coaks angewendet und das Eisen kommt nicht mit dem Brennmaterial in Berührung, sondern nur mit der Flamme desselben. Der chemische Vorgang ist sonst derselbe wie beim Frischen auf dem Herde. Das Roheisen schmilzt hierbei, bedeckt sich mit kleinen Flämmchen von brennendem Kohlenoxydgas und wird von einem Arbeiter mit einer Stange durchgerührt (Puddeln), wobei derselbe stets neue Flächen mit der Luft in Berührung bringt. In dem Maasse als die Kohlenstoffmenge abnimmt, wird die Masse breiartig und strengflüssiger; sie kommt jetzt unter einen schweren Hammer und wird ausgeschmiedet, wodurch die Schlacke herausgepresst ist.

Das Schmiedeisen besitzt mehr oder weniger die angegebenen Eigenschaften des reinen Eisens, enthält übrigens immer noch Kohle, deren Menge in guten Sorten aber nur $\frac{1}{10}$ % beträgt und die $\frac{2}{3}$ % nicht erreichen darf, indem sonst die Eigenschaften des Stabeisens verloren gehen. Wegen dieses Gehalts an Kohle entwickelt jedes Stabeisen beim Auflösen in Salz- oder Schwefelsäure ein Wasserstoffgas, welches den Geruch des nebenbei entstehenden Kohlenwasserstoffs zeigt.

Das zäheste Stabeisen wird durch lang fortgesetzte Erschütterungen, namentlich wenn diese torsirend wirken, brüchig, und die sehnige Beschaffenheit geht in eine körnige über. Diese Aenderung wird meist dem Krystallinischwerden des Eisens zugeschrieben, obgleich mit Unrecht, da das zähe Eisen ebenfalls krystallinisch ist. *Fuchs* (siehe S. 130) leitet diese Erscheinung von der Dimorphie des Eisens ab, indem das geschmeidige Eisen re-

gulär krystallisire, diese Krystallform aber durch die angegebenen äusseren Einflüsse sich in die rhomboëdrische ändere.

Kleine Beimengungen fremdartiger Substanzen ändern die Beschaffenheit des Stabeisens; so macht $\frac{1}{100}$ % Schwefel das Eisen rothbrüchig, $\frac{5}{10}$ % Phosphor kaltbrüchig und eine Beimengung von $\frac{3}{10}$ % Kiesel faulbrüchig.

Darstellung des Stahls.

Der Stahl enthält weniger Kohlenstoff als das Roheisen, mehr als das Stabeisen, und so kann derselbe durch theilweise Entkohlung des ersteren (Rohstahl, deutscher Stahl) oder durch Kohlung des letzteren bis zu einem gewissen Grade dargestellt werden (Cementstahl, Brennstahl, englischer Stahl).

Bei der Darstellung des Rohstahls wird gutes, häufig manganhaltiges Roheisen mit Schlacken unter Mitwirkung eines Gebläses niedergeschmolzen und eine Zeit lang im Fluss erhalten. Die theilweise Oxydation des Kohlenstoffs geschieht, wie bei dem Frischprocesse auf dem Herde, auf Kosten des Sauerstoffs der Luft und der zugesetzten Schlacken. Die Erkennung, wann die Entkohlung den richtigen Grad erreicht hat, hängt von der Fertigkeit des Arbeiters ab.

Die Darstellung des Cementstahls geschieht durch Erhitzen von Stabeisen mit Substanzen, welche Kohlenstoff abzugeben vermögen. Gewöhnlich werden dünne Stäbe von gutem Stabeisen in Kästen mit einem Gemenge von Holzkohle, Holzasche, Lederasche und Kochsalz (Cementirpulver) verpackt und mehrere Tage in der Temperatur der Weissglühhitze erhalten. Die Cementirung, welche von Aussen nach Innen vorschreitet, geschieht hier durch die entstehenden kohlenstoffhaltigen Gase und zwar Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd- und Cyangas.

Die Masse der auf beide Weise dargestellten Stahlsorten zeigt keine Gleichmässigkeit; diese wird, obgleich nie ganz vollständig, durch den Process des Raffinirens oder Gerbens bewirkt, welcher darin besteht, dass man den Stahl in Stücke zerschlägt und diese wiederum zusammenschweisst, diese Operation wiederholt und so eine gleichmässige Mengung auf mechanischem Wege zu erreichen sucht. Vollständiger wird dieser Zweck erreicht, da-

durch, dass man den Stahl in feuerfesten Tiegeln zusammenschmilzt (Gussstahl).

Der Stahl besitzt eine lichtgraue Farbe, ein spec. Gew. von 7,7 und einen feinkörnigen Bruch. Je feinkörniger und gleichmässiger die Structur ist, desto besser ist der Stahl; in der Weissglühhitze ist er schweissbar und zwar in noch höherem Grade als das Stabeisen. Erhitzt und dann plötzlich abgekühlt, wird er mehr oder weniger hart und zwar um so härter, je plötzlicher die Abkühlung geschieht. Beim Erwärmen wird er mit steigender Temperatur allmählig wiederum weicher. Von dieser Eigenschaft des Stahls macht man Anwendung, um demselben den zu verschiedenen Zwecken nothwendigen Grad der Weichheit zu ertheilen. Diese Operation heisst das „Anlassen“ oder „Tempern“. Hierbei bedeckt sich der Stahl, je nach Anwendung einer verschiedenen Sorte und einer verschiedenen Temperatur, mit einer Oxydhaut, welche je nach ihrer Dicke eine verschiedene von Interferenzen des Lichts herrührende Farbe zeigt (Anlaufen des Stahls).

Das Auftreten gewisser Farben leitet den Arbeiter beim Anlassen des Stahls zu verschiedenen Zwecken. Die Farben treten immer in derselben Reihenfolge auf; doch nur bei demselben Stahle erhält er bei derselben Anlauffarbe dieselben Eigenschaften.

Da das Anlassen im freien Feuer niemals gleichmässig sein kann, so wendet man häufig Metallbäder, welche durch Schmelzen von Blei und Zinn erhalten werden, an; so zeigt ein vorzüglicher englischer Gussstahl (Huntsman Stahl)

bei folgender Temperatur:	in einem Metallbad aus Th. Blei u. Th. Zinn:	folgende Farben:	und besitzt dann den passenden Härtegrad für:
221°	7½ Th. „ 4 Th.	blassgelb	chirurgische Instrumente, Grabstichel für Graveure.
232°	8½ „ „ 4 „	strohgelb	Rasir- und Federmesser, Metallbohrer.
243°	10 „ „ 4 „	bräunlich	Stempel für Metall.
255°	14 „ „ 4 „	braun	Scheeren, härtere Meisel.
265°	19 „ „ 4 „	purpurfleckig	Beile, Metallscheeren, Gewindbohrer.
277°	30 „ „ 4 „	purpur mit Stich i. Blaue	grössere Messer, Tuchscheeren.
288°	48 „ „ 4 „	hellblau	Degenklingen, Uhrfedern.
315°	kochendes Leinöl	dunkelblau	feinere Sägen, Spiralfedern, Bohrer.
334°	Blei allein	schwarzblau	Handsägen.

Behandelt man Stahl mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich Eisenchlorür und Kohleneisen, welches ohne Graphitausscheidung in krystallinischen Flittern ausgeschieden wird; diese lösen sich in erwärmter concentrirter Salzsäure; sie enthalten somit sämmtlichen Kohlenstoff chemisch gebunden wie das Spiegeleisen. Demnach ist der Stahl ein Gemenge von Eisen und Kohleneisen, was sich auch bei der Behandlung desselben mit verdünnter Salpetersäure zeigt, wenn durch die ungleiche Einwirkung derselben die sogenannte Damascirung hervorgerufen wird.

Der Kohlenstoffgehalt des Stahls beträgt $\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{2}$ % und darf 2 % nicht erreichen, indem sonst der Stahl die Eigenschaften des Gusseisens annimmt.

Die Güte einzelner bekannter ausgezeichneter Stahlsorten wurde früher der Beimengung sehr geringer Quantitäten anderer Metalle, wie Silber, Mangan, Rhodium etc., zugeschrieben; so sollte der vortreffliche ostindische Stahl, Wootz genannt, seine vorzüglichen Eigenschaften einem kleinen Gehalte von Aluminium verdanken; es ist dieses aber nicht der Fall, sondern die Ursache liegt in der Anwendung eines sehr guten Eisens und in der sorgfältigen Raffinirung des Stahls.

Zink,

Zn. *(Zinc)* (At. = 32,5).

Das Zink krystallisirt im regulären System, zeigt immer einen krystallinischen, blätterigen Bruch, besitzt eine bläulichweisse Farbe, starken Metallglanz und ein spec. Gew. von 6,86. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde, bei 100—150° so geschmeidig, dass es sich in Bleche walzen und in Drähte ziehen lässt; bei 200° wird es wieder so spröde, dass es gepulvert werden kann; bei 412° schmilzt es, siedet bei der Weissglühhitze und kann bei dieser Temperatur destillirt werden.

An feuchter Luft überzieht es sich mit einer zusammenhängenden Oxydschichte, welche aber nicht tief geht und das Metall vor der ferneren Einwirkung des Sauerstoffs der Luft schützt; deshalb die Anwendbarkeit des Zinkblechs zur Dachbedeckung. An der Luft bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit weisser, stark leuchtender Flamme zu Zinkoxyd.

Das Zink substituirt mit grosser Leichtigkeit den Wasserstoff in Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren, und wird deshalb am häufigsten zur Wasserstoffdarstellung benutzt.

Das reine Zink kann im Kleinen durch Reduction des Zinkoxyds mittelst Kohle gewonnen werden, und zwar kann man sich folgender Vorrichtung, Fig. 100, bedienen. Der feuerfeste Tiegel *a* und der Untersatz *b* sind durchbohrt zur Aufnahme des thönernen Rohrs *c*; dieses reicht mit dem obern Ende bis fast unter den Deckel des Tiegels, das untere ragt zum Ofen heraus, und unter dieses wird eine mit Wasser gefüllte Schale *d* gestellt. Der Tiegel wird mit dem Gemenge von Zinkoxyd und Kohle gefüllt, der Deckel mittelst Thon luftdicht darauf gekittet und erhitzt. Das Zinkoxyd wird reducirt ($ZnO + C = Zn + CO$), das Zinkgas condensirt sich in der Röhre und fliesst in die untergestellte Schale.

Verbindungen des Zinks.

Zinkoxyd,

ZnO.

Es besteht nur diese einzige Sauerstoffverbindung des Zinks; sie ist mit dem Eisen-, Mangan-, Nickel-, Kobaltoxydul und der Bittererde isomorph. Es kann durch Eintragen von Zink in einen schiefstehenden glühenden Tiegel durch Verbrennen des ersteren an der Luft als eine leichte, flockige, weisse Masse erhalten werden (*Lana philosophica; Nihilum album*).

Die Zinksalze zeigen, wenn sie in Wasser löslich sind, einen metallischen Geschmack, wirken brechenerregend und besitzen folgende characteristische Reactionen:

Die Alkalien geben weisse Niederschläge von Zinkoxydhydrat, welche sich in einem Ueberschuss des zugesetzten Fällungsmittels wiederum lösen.

Kohlensaures Kali und Natron erzeugen weisse, bleibende Niederschläge von basisch kohlensaurem Zinkoxyd.

Schwefelammonium gibt einen weissen Niederschlag von Schwefelzink.

Von den Zinksalzen ist nur das schwefelsaure Zinkoxyd anzuführen, welches mit 7 Mol. Wasser ($ZnO, SO^3 + 7HO$) in

grossen rhombischen Krystallen, welche mit dem Eisenvitriol isomorph sind, erhalten werden kann, und als sogenannter weisser Vitriol in der Kattundruckerei, als Trockenmittel für Oelfarben, in der Medizin etc. Anwendung findet.

Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen.

Zu den Zinkerzen rechnet man:

1) Den Galmey, welcher neutrales Zinkoxyd ist (ZnO, CO^2);
2) das Kieselzinkerz ($2\,[ZnO + SiO^3] + 3\,HO$), welches mitunter auch den Namen Galmey (Kieselgalmey) führt;
3) die Zinkblende (Blende); sie ist die Verbindung von Schwefel mit Zink (ZnS).

Die beiden ersteren Erze, welche häufig gemengt vorkommen, werden zuerst geröstet, wobei Kohlensäure und Hydratwasser entweichen, dann mit Kohle gemengt, worauf durch Glühhitze die Reduction und Destillation des Zinks bewirkt wird.

In England bedient man sich zur Reduction der Tiegel mit den Vorrichtungen, wie sie auf S. 186 beschrieben wurden. In Schlesien gebraucht man thönerne Muffeln, siehe Fig. 101. Durch die Oeffnung *a* wird das Gemenge eingetragen, dann durch den Deckel geschlossen und mit Thon luftdicht verstrichen. Am obern Theile der Muffel ist die rechtwinklig gebogene Röhre *b* angebracht; die Oeffnung *c* derselben passt auf eine Oeffnung in der Ofenplatte, unter welcher das destillirende Zink sich ansammelt.

Am Niederrhein und in Belgien geschieht die Reduction in 3′ langen thönernen Röhren, siehe Fig. 102 *a*, deren 42 mit dem vordern Ende nach abwärts geneigt in einem Ofen liegen. An jede wird eine zweite gleichfalls thönerne Röhre *b* gefügt, und an diese eine dritte thönerne oder auch gusseiserne *c*, welche als Vorlage dient.

Das Zink hat jetzt eine ausgedehnte Anwendung zum Guss verschiedener Gegenstände, als Zinkblech und zur Darstellung des Messings; ferner wird gegenwärtig das Zinkoxyd (Zinkweiss) statt des Bleiweisses als Farbmaterial benutzt.

Kobalt,

Co. *(Cobalt)* (At. = 29,5).

Das Kobalt bildet ein schwarzgraues, sprödes, sehr schwerschmelzbares, schwach magnetisches Metall, welches an feuchter Luft sich beinahe eben so schnell als das Eisen oxydirt.

Mit Sauerstoff bildet es mehrere Oxyde, aber nur ein basisches, das Kobaltoxydul (Co O). Die Kobaltsalze sind im wasserhaltigen Zustande rosenroth, im wasserfreien blau. Diese Farbenänderung kann man zeigen, wenn man mit einer sehr verdünnten Lösung von Kobaltchlorür auf Papier schreibt, wobei die Schriftzüge nach dem Trocknen nicht sichtbar sind, beim Erwärmen aber mit blauer Farbe hervortreten, indem sich hierbei wasserfreies Chlorkobalt bildet (sympathetische Tinte); beim Liegen an der Luft zieht es allmählig Wasser an und die Schriftzüge verschwinden wieder.

Kobaltoxydul mit Glasflüssen zusammengeschmolzen färbt diese schön dunkelblau, und daher seine Anwendung in der Porzellanmalerei als blaue Farbe. Die sogenannte Smalte ist ein durch Kobaltoxydul blau gefärbtes und gepulvertes Glas.

Nickel,

Ni. *(Nickel)* (At. = 29,5).

Das Nickel stellt ein silberweisses, stark glänzendes, stark magnetisches und dehnbares Metall dar, welches jetzt eine ziemlich ausgedehnte Anwendung zur Darstellung des Argentans findet.

Mit Sauerstoff bildet das Nickel eine basische Verbindung, das Nickeloxydul (Ni O), und ein Nickeloxyd ($Ni^2 O^3$), welches sich wie ein Hyperoxyd verhält.

Die Nickelsalze sind in wasserhaltigem Zustande schön grün gefärbt, in wasserfreiem gelb.

Mangan,

Mn. *(Manganèse)* (At. = 21,6).

Das Mangan bildet ein sehr strengflüssiges, grauweisses, sprödes, nicht magnetisches Metall, welches sich an der Luft oxydirt und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt.

Es sind fünf Oxydationsstufen des Mangans bekannt (siehe S. 29), von welchen aber nur das Manganhyperoxyd, die Mangansäure und die Uebermangansäure besprochen werden sollen.

Das Manganhyperoxyd (MnO^2) (*Pyrolusit, Braunstein, Peroxyde de manganèse)* kommt in deutlichen Krystallen, ferner in krystallinischen und erdigen dunkelgrauen Massen vor, welche beim Pulvern ein dunkelgraues, dem Graphit ähnliches Pulver geben. Dasselbe ist ein indifferentes Oxyd und zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher es Sauerstoffgas abgibt. Darauf beruht die vielfache Anwendung des Braunsteins.

Zum Glühen erhitzt, bildet sich Manganoxyduloxyd und Sauerstoffgas wird frei ($3\ MnO^2 = MnO,\ Mn^2O^3 + 2\ O$).

Mit Schwefelsäure erhitzt, entsteht schwefelsaures Manganoxydul und Sauerstoffgas ($MnO^2 + SO^3 = MnO,\ SO^3 + O$).

Mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich Manganchlorür, Wasser und Chlor ($MnO^2 + 2\ HCl = MnCl + 2\ HO + Cl$).

Mit den fixen Alkalien an der Luft geglüht, entstehen grüngefärbte, mangansaure Alkalien.

Das mangansaure Kali wird durch den Zusatz von Wasser und die Kohlensäure der Luft zersetzt. Hierbei bildet sich übermangansaures Kali, Manganhyperoxyd und kohlensaures Kali ($3\ KO,\ MnO^3 = KO,\ Mn^2O^7 + MnO^2 + 2\ KO,\ CO^2$). Zugleich durchläuft die Lösung mehrere Farbennüancirungen und wird endlich schön roth *(Chamaeleon minerale).*

Zur Darstellung des übermangansauren Kalis zerreibt man 2 Theile fein gepulverten Braunstein mit 1 Theil chlorsaurem Kali, trägt das Gemenge in eine höchst concentrirte wässerige Lösung von 2 Theilen Kalihydrat, dampft zur Trockne und glüht dann diese Masse gelinde in einem Thontiegel, bis sie zusammensintert (nicht schmilzt). Durch Digestion mit warmem Wasser und Abgiessen von dem sich abscheidenden Manganhyperoxyd erhält man eine dunkelviolettrothe Lösung von übermangansaurem Kali, aus welcher dieses Salz auch in Krystallen gewonnen werden kann.

Zweite Gruppe.

Diese Metalle werden aus den angesäuerten Lösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt.

a) Metalle, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium unlöslich sind.

Kupfer,

Cu. *(Cuprum; Cuivre)* (At. = 31,7).

Der Name stammt von der Insel Cypern, von welcher die Alten dasselbe zuerst bezogen, und lautete ursprünglich Cyprium.

Das reine Kupfer kann durch Reduction von erwärmtem Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas (siehe S. 66), oder durch Zersetzung einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch den galvanischen Strom dargestellt werden. Einzelne im Handel vorkommende Kupfersorten, namentlich das russische, sind sehr rein.

Das Kupfer krystallisirt in Octaëdern des regulären Systems, zeigt eine eigenthümliche, schön rothe Farbe und ist in dünnsten Blättchen mit violettgrüner Farbe durchscheinend. Es besitzt einen starken Metallglanz, starken Klang und ist in hohem Grade geschmeidig, und zwar um so mehr, je reiner es ist. Sein spec. Gewicht liegt zwischen 8,914 und 8,952 (siehe S. 131).

An feuchter Luft, besonders bei Gegenwart von Säuren, oxydirt sich dasselbe unter gleichzeitiger Bildung von Salzen (Grünspan).

Nur in sehr fein vertheiltem Zustande vermag dasselbe unter Wasserstoffentwickelung die Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen.

Die Schwefelsäure wird von demselben unter Entwickelung von schwefliger Säure, die Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyd zersetzt.

Beim Glühen an der Luft bildet sich zuerst Kupferoxydul (Cu^2O), dann bei höherer Temperatur Kupferoxyd (CuO) (Kupferasche, Kupferhammerschlag).

Das Kupfer ist schweissbar. An der Luft bis zum Weissglühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit grüngefärbter Flamme. Bei 1398° schmilzt es.

Das Kupfer wird für sich verwendet, namentlich aber auch zu Legirungen mit Zink, Zinn, Silber und Gold.

Verbindungen des Kupfers.

Das Kupfer bildet zwei basische Oxyde:

Das Kupferoxydul,
Cu^2O.

Dieses kommt als Rothkupfererz vor; das künstlich aus den Kupferoxydsalzen durch Reduction dargestellte, bildet ein schön rothes, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroscop aus regulären Octaëdern bestehend sich zeigt.

Das Kupferoxyd,
CuO.,

welches ebenfalls natürlich vorkommt (Kupferschwärze) und am zweckmässigsten künstlich durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd dargestellt wird, bildet ein schwarzes Pulver, welches auch beim stärksten Glühen den Sauerstoff nicht verliert, dagegen, mit organischen Körpern gemengt, unter Reduction sehr leicht seinen Sauerstoff zur Verbrennung ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs hergibt.

Der Zusammensetzung beider Oxyde entsprechen zwei Chlorverbindungen: Kupferchlorür (Cu^2Cl) und Kupferchlorid ($CuCl$) und zwei Schwefelverbindungen: Halb- und Einfach-Schwefelkupfer (Cu^2S und CuS).

Die Salze des Kupferoxyds sind in wasserfreiem Zustande weiss, im wasserhaltigen grün oder blau gefärbt. Die Kupferoxydsalze wirken brechenerregend und sind giftig. Die Lösungen derselben zeigen folgende Reactionen:

Schwefelwasserstoff bewirkt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer (CuS).

Kalihydrat fällt blaues Kupferoxydhydrat (CuO, HO), welches beim Kochen der Flüssigkeit sein Hydratwasser verliert und zu schwarzem Kupferoxyd wird.

Ammoniak bewirkt denselben Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welches sich aber mit grosser Leichtigkeit in einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit löst.

Eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz bewirkt auch in den verdünntesten Lösungen der Kupferoxydsalze einen braunrothen Niederschlag.

Metallisches Eisen und Zink fällen das Kupfer metallisch.

Von den Kupferoxydsalzen wären anzuführen:

das schwefelsaure Kupferoxyd (Kupfervitriol, blauer Vitriol; *sulfate de cuivre*). Dieses kommt in einzelnen Grubenwassern (Cementwassern) vor, aus welchen dann das Kupfer mittelst Fällung durch hineingelegte eiserne Stangen dargestellt werden kann (Cementkupfer). Es bildet, mit 5 Mol. Wasser krystallisirt, grosse Krystalle des sechsten Krystallsystems ($CuO, SO^3 + 5HO$).

Die sogenannten gemischten Vitriole sind Krystallisationen von Kupfer- mit Zink- oder Eisenvitriol. Ihre Krystalle enthalten bei geringerem Gehalte von Zink- oder Eisenvitriol 5 Mol. Wasser und besitzen die Form des Kupfervitriols, oder bei vorwiegendem Zink- oder Eisenvitriol 7 Mol. Wasser, und die Krystallform ist dann die dieser Vitriole, nämlich die des zwei- und eingliedrigen Systems.

Das schwefelsaure Kupferoxyd ist ein in Wasser leicht lösliches Salz und findet in der Färberei, in der Galvanoplastik, für Conservirung von Hölzern etc., desgleichen in der Feuerwerkerei zur Erzeugung blauer und grüner Lichter Anwendung.

Das salpetersaure Kupferoxyd bildet zerfliessliche in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen.

Ausser dem gediegenen Kupfer, welches nur an einzelnen Orten in bedeutenderen Quantitäten vorkommt, und der Darstellung des Kupfers aus den Cementwassern, dienen hierzu die Kupfererze, welche in oxydirte (ockerige) und in geschwefelte (kiesige) eingetheilt werden.

Die ersteren sind:

1) das Rothkupfererz (Kupferoxydul, Cu^2O). Bildet rothe Krystalle des regulären Systems.

2) Die Kupferschwärze (Kupferoxyd, CuO). Ist neuerdings in Nordamerika in grösserer Quantität gefunden worden.

3) Der Malachit, eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat ($CuO, CO^2 + CuO, HO$), kommt in krystallisirten, krystallinischen und derben, schön grün gefärbten, einer bedeutenden Politur fähigen Massen vor.

4) Kupferlasur, eine Verbindung von 2 Mol. kohlensaurem Kupferoxyd mit 1 Mol. Kupferoxydhydrat ($2\,CuO,\ CO^2 + CuO,\ HO$), kommt in blauen, mitunter grossen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems vor.

Die Gewinnung des Kupfers aus diesen Erzen ist sehr einfach, indem sie zur Vertreibung der Kohlensäure und des Hydratwassers geröstet, dann mit Kohle gemengt und niedergeschmolzen werden, wobei die Kohle ihre Reduction bewirkt.

Die geschwefelten Kupfererze enthalten mehr oder weniger andere Schwefelmetalle, namentlich Schwefeleisen, beigemengt. Hierher gehören:

1) Kupferglanz (Halb-Schwefelkupfer, Cu^2S), enthält meistens Schwefeleisen.

2) Buntkupfererz, eine Verbindung des vorigen mit der dem Oxyde correspondirenden Schwefelungsstufe des Eisens ($3\,Cu^2S + Fe^2S^3$).

3) Kupferkies, dieselbe Verbindung, aber nur 1 Mol. Schwefelkupfer enthaltend ($Cu^2S + Fe^2S^3$). Dieser ist das in grösster Masse vorkommende und somit wichtigste Kupfererz. Ausserdem werden auch der Bournonit und Fahlerze zu den Kupfererzen gerechnet; die letzteren verlangen, wenn sie in grösserer Menge mit bedeutenderem Silbergehalt vorkommen, Modificationen des Hüttenprocesses.

Die Darstellung des Kupfers aus diesen Erzen ist ein ziemlich verwickelter Process und beruht hauptsächlich auf dem Verhalten des Schwefelkupfers und Schwefeleisens beim Erwärmen an der Luft, ferner des Kupferoxyds zum Schwefeleisen und Schwefelkupfer, endlich des Eisenoxyduls gegen Kieselsäure. Da das Schwefeleisen bei diesem Processe eine so wichtige Rolle spielt, so muss es in der gehörigen Menge vorhanden sein und muss, wenn dies nicht der Fall ist, dem Erze zugesetzt werden. (Dieses Mengen der Erze, damit alle nothwendigen Bestandtheile in der gehörigen Quantität sich vorfinden, nennt man Gattirung.)

Die Erze werden zuerst geröstet, wobei sich zum Theil die schwefelsauren Salze des Kupfers und des Eisens bilden; ferner entsteht Kupferoxyd; eine Quantität Schwefeleisen muss jedoch noch unzersetzt bleiben. Diese gerösteten Erze werden unter Zusatz von passenden Zuschlägen niedergeschmolzen. Das vor-

handene Kupferoxyd wirkt auf das Schwefeleisen, es bildet sich unter Entwickelung von schwefliger Säure wiederum Halb-Schwefelkupfer und Eisenoxydul ($4\,CuO + Fe^2S^3 = 2\,Cu^2S + 2\,FeO + SO^2$).

Das Eisenoxydul verbindet sich mit der Kieselsäure zu einer Schlacke ($3\,FeO + 2\,SiO^3$), welche Rohschlacke genannt wird. Das erhaltene, immer noch unreine Halb-Schwefelkupfer führt den Namen „Kupferstein" und wird nun wiederholten Röstungen unterworfen, wodurch das noch vorhandene Schwefeleisen und ein grosser Theil des Schwefelkupfers oxydirt wird. Dieses Röstprodukt wird unter Zusatz kieselhaltiger Mineralien wiederum niedergeschmolzen, das vorhandene Kupferoxyd wirkt auf das Schwefelkupfer; es bildet sich metallisches Kupfer und schweflige Säure ($2\,CuO + Cu^2S = 4\,Cu + SO^2$). Ferner wiederholt sich, da immerhin noch Schwefeleisen vorhanden ist, die oben angegebene Einwirkung desselben auf das Kupferoxyd und deshalb bildet sich wiederum ein aus Halb-Schwefelkupfer bestehender Stein, welcher den Namen Dünnstein führt, und eine aus kieselsaurem Eisenoxydul bestehende Schlacke, Schwarzkupferschlacke; diese hat dieselbe Zusammensetzung wie die Eisenfrischschlacke (FeO, SiO^3). Das erhaltene metallische Kupfer heisst Schwarz- oder Rohkupfer und enthält noch Beimengungen von Eisen und Schwefel. Diese werden beim nochmaligen Niederschmelzen in einem Gebläse- oder Flammofen durch Oxydation mittelst des Sauerstoffs der Luft entfernt (Gaarmachen des Kupfers). Die sich hierbei bildende Schlacke wird abgezogen, die geschmolzene Metallmasse rasch abgekühlt und in Form von Scheiben abgehoben. Dieses Kupfer führt den Namen Gaar- oder Rosettenkupfer.

Dasselbe enthält einen bedeutenden Gehalt an Kupferoxydul und ist deshalb spröde; um daraus geschmeidiges (hammergaares) Kupfer darzustellen, wird es noch einmal eingeschmolzen und mit Kohlenpulver bestreut, wodurch die Reduction des Kupferoxyduls bewirkt wird.

Blei,

Pb. *(Plumbum; plomb)* (At. = 103,6).

Das reine Blei wird durch Glühen von reinem Bleioxyd unter Zusatz von etwas Kohle in einem Kohlentiegel erhalten.

Das Blei ist ein bläulichgraues, stark glänzendes, nicht klingendes Metall von 11,4 spec. Gew., welches auch in regulären Octaëdern krystallisirt erhalten werden kann. Es ist so weich, dass es mit dem Messer geschnitten und durch den Nagel geritzt werden kann. Durch Beimengung fremder Metalle, wie Kupfer, Antimon, Zink, Arsen etc., nimmt seine Weichheit ab. Dasselbe kann in sehr dünne Bleche ausgewalzt werden. Auf Papier färbt es etwas ab; bei 334° schmilzt dasselbe und ist bei hoher Temperatur in geringem Grade flüchtig. An feuchter Luft überzieht es sich mit einem grauen Häutchen von Suboxyd. Bei Luftzutritt im Schmelzen erhalten, oxydirt es sich zu Bleioxyd und zeigt hierbei ein schönes Farbenspiel.

In kohlensäurehaltigem Wasser bildet sich allmählig kohlensaures Bleioxyd und Bleioxydhydrat, wobei letzteres sich auflöst; deshalb wird Wasser, welches kohlensäurehaltig, aber frei von Salzen ist, in Bleigefässen bleihaltig, dagegen solches, welches namentlich schwefelsaure Salze gelöst enthält, nicht, weil hier unlösliches schwefelsaures Bleioxyd sich bildet.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden selbst im concentrirteren Zustande von Blei nicht zersetzt; daher die Anwendbarkeit der mit Bleiplatten ausgeschlagenen Kammern zur Fabrikation der Schwefelsäure, und der Bleipfannen zur Concentration derselben.

Das Blei zersetzt die Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich unter Entwickelung von Stickoxydgas salpetersaures Bleioxyd bildet.

Mit Sauerstoff bildet das Blei ein basisches und ein indifferentes Oxyd. Das Bleioxyd (PbO) kann durch Glühen von salpetersaurem Bleioxyd dargestellt werden, wobei die Salpetersäure in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt (siehe S. 76). Es bildet ein blassgelbes Pulver, welches in höherer Temperatur schmilzt und zu einer gelbrothen krystallinischen Masse erstarrt. Das Bleioxyd wird im Grossen durch Oxydation des Bleis erhalten, welches, wenn es amorph, Massikot heisst, dagegen das geschmolzene, krystallinische, mehr oder weniger rothgelbe den Namen Glätte (Bleiglätte, Silberglätte, *lithargyrum*) führt. Das Bleioxyd ist in Wasser etwas löslich, desgleichen in den Lösungen der Hydrate der fixen Alkalien und alkalischen Erden, welchen

gegenüber es sich wie eine Säure verhält. Bei längerem Erhitzen des Bleioxyds bis auf 300° unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft wird ein Theil desselben zu Bleihyperoxyd oxydirt, welches mit dem Bleioxyd gemengt bleibt. Dieses Gemenge, welches einen verschiedenen Gehalt an Bleihyperoxyd zeigt, führt den Namen „Mennige“ und stellt ein mehr oder weniger schön roth gefärbtes Pulver dar.

Beim Behandeln der Mennige mit verdünnter Salpetersäure bildet diese mit dem in ihr enthaltenen Bleioxyd salpetersaures Bleioxyd, und das Bleihyperoxyd wird abgeschieden.

Das Bleihyperoxyd (PbO^2) stellt ein braunrothes Pulver dar, welches beim Glühen unter Sauerstoffabgabe zu Bleioxyd reducirt wird. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, bildet das Bleihyperoxyd Chlorblei unter Entwickelung von Chlor ($PbO^2 + 2\,HCl = PbCl + 2\,HO + Cl$). Mit schwefliger Säure entsteht schwefelsaures Bleioxyd ($PbO^2 + SO^2 = PbO,\ SO^3$). Diese Reaction findet sogar unter Feuererscheinung statt, wenn man z. B. Medicingläser über Quecksilber mit schwefliger Säure füllt und dann braunes Bleihyperoxyd, welches sich in einem an einem Draht befestigten Säckchen von Musselin befindet, einbringt. Man bedient sich deshalb des Bleihyperoxyds, um aus einem Gasgemenge, welches schweflige Säure enthält, diese zu entfernen. (Siehe Analyse des Schiesspulvers.)

Das Blei verbindet sich mit Schwefel zu Einfach-Schwefelblei (PbS). Diese Verbindung kommt in der Natur in bleigrauen metallglänzenden Krystallen des regulären Systems oder in krystallinischen Massen, welche immer silberhaltig sind, vor und führt den Namen „Bleiglanz“. Dieser ist das wichtigste Bleierz und die silberreicheren Abänderungen sind zugleich höchst wichtige Silbererze. Das Schwefelblei ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in höherer Temperatur ist es etwas flüchtig. Beim Rösten an der Luft entsteht aus demselben schwefelsaures Bleioxyd und Bleioxyd. Die beim Rösten des Bleiglanzes eintretenden chemischen Processe sollen bei der Gewinnung des Bleis näher besprochen werden.

Schwefelblei, mit metallischem Eisen zusammengeschmolzen, liefert metallisches Blei und Schwefeleisen.

Salze des Bleioxyds.

Das Bleioxyd ist eine starke Basis und bildet mit den Sauerstoffsäuren zum Theil krystallisirbare Salze, welche alle heftige Gifte sind. Die Arbeiter, welche mit Bleipräparaten zu thun haben, leiden häufig an einer Art von Vergiftung, welche den Namen Bleikolik führt. Sehr verdünnte Schwefelsäure oder eine Lösung von schwefelsaurem Natron werden als Gegenmittel angewendet, indem sich unlösliches schwefelsaures Bleioxyd im Magen bildet.

Die in Wasser löslichen Bleisalze besitzen einen süsslichen Geschmack und zeigen folgende Reactionen:

Schwefelwasserstoff bildet auch in den verdünntesten Lösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei.

Die ätzenden fixen Alkalien geben einen weissen Niederschlag von Bleioxydhydrat, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist.

Verdünnte Schwefelsäure gibt eine weisse Fällung von schwefelsaurem Bleioxyd.

Chromsaures Kali bewirkt einen schön gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd (Chromgelb).

Folgende Bleisalze sollen hier betrachtet werden:

Schwefelsaures Bleioxyd,

PbO, SO^3. *(Sulfate de plomb.)*

Dasselbe kommt natürlich mitunter in ziemlich grossen Krystallen als sogenannter Bleivitriol vor; das künstlich dargestellte bildet ein im Wasser fast vollkommen unlösliches weisses Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das schwefelsaure Bleioxyd ist das einzige schwefelsaure Salz der schweren Metalle, welches in der Glühhitze nicht zersetzt wird. Sein Verhalten gegen Schwefelblei und Bleioxyd ist für die Metallurgie des Bleis von Wichtigkeit und wird dort angegeben werden.

Salpetersaures Bleioxyd,

PbO, NO^5. *(Nitrate de plomb.)*

Dieses bildet durchsichtige oder undurchsichtig weisse, wohl ausgebildete Octaëder des regulären Krystallsystems, welche in

kaltem Wasser schwer löslich sind. (Das salpetersaure Bleioxyd ist überhaupt das schwerlöslichste neutrale salpetersaure Salz.)

Kohlensaures Bleioxyd,

$Pb\,O,\ C\,O^2$. *(Carbonate de plomb.)*

Kommt als Weissbleierz in Krystallen des rhombischen Systems natürlich vor; das künstlich dargestellte kohlensaure Bleioxyd, welches den Namen Bleiweiss führt und welches im Allgemeinen durch Zersetzung des basisch essigsauren Bleioxyds mittelst Kohlensäure gewonnen wird, ist kohlensaures Bleioxyd mit verschiedenen Mengen von Bleioxydhydrat verbunden (meistens $2\,Pb\,O,\ C\,O^2 + Pb\,O,\ H\,O$).

Kieselsaures Bleioxyd.

Die Kieselsäure zeigt in höherer Temperatur eine grosse Verwandtschaft zum Bleioxyd; beide lassen sich fast in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen und bilden ein leichtschmelzbares, bei einem Ueberschuss des Bleioxyds gelblich gefärbtes Glas von grossem Glanze. Das kieselsaure Bleioxyd ist Bestandtheil des Flint- und Krystallglases.

Gewinnung des Bleis aus seinen Erzen.

Das wichtigste Bleierz ist der Bleiglanz, und aus demselben kann das Blei auf zweierlei Arten gewonnen werden:

1) Durch die Niederschlagarbeit; hierbei wird der Bleiglanz mit Eisengranalien in einem Schachtofen niedergeschmolzen; es bilden sich Schwefeleisen und metallisches Blei, welche im tiefsten Theil des Ofens in geschmolzenem Zustande sich ansammeln, wobei das Schwefeleisen als specifisch leichter auf dem Blei schwimmt. Das Schwefeleisen erstarrt, während das Blei noch geschmolzen bleibt, wird abgehoben, und das Blei ausgeschöpft und in Formen gegossen.

2) Durch das Röstverfahren. Es wird dieses in einem Flammofen ausgeführt, und dabei müssen zwei Perioden unterschieden werden:

a) Röstperiode. Das Schwefelblei wird bei niederer Temperatur und starkem Luftzutritt geröstet. Hierbei bildet

sich schwefelsaures Bleioxyd ($PbS + 4O = PbO, SO^3$) und Bleioxyd neben schwefliger Säure, welche entweicht ($PbS + 3O = PbO + SO^2$). Eine gewisse Quantität von Schwefelblei muss aber als solches zurückbleiben.

b) Schmelzperiode. Die Oeffnungen des Ofens werden nun geschlossen und die Hitze vermehrt. Das entstandene schwefelsaure Bleioxyd wirkt auf das noch vorhandene Schwefelblei und es bilden sich schweflige Säure und metallisches Blei ($PbS + PbO, SO^3 = 2SO^2 + 2Pb$), oder bei der Einwirkung von 2 Mol. schwefelsaurem Bleioxyd auf 1 Mol. Schwefelblei, schweflige Säure, Bleioxyd und metallisches Blei ($2PbO, SO^3 + PbS = 3SO^2 + 2PbO + Pb$); in gleicher Weise wirkt das entstandene Bleioxyd auf das Schwefelblei, und es entsteht wiederum schweflige Säure und metallisches Blei ($2PbO + PbS = SO^2 + 3Pb$).

Bei beiden Verfahrungsweisen muss die Beschickung so eingerichtet werden, dass die Gangart der Erze mit den zugesetzten Zuschlägen eine leichtschmelzbare, möglichst wenig Blei enthaltende Schlacke bildet.

Silber,

Ag. *(Argentum, Argent)* (At. = 108,0).

Das chemisch reine Silber wird dargestellt, indem man eine silberhaltige Legirung in Salpetersäure auflöst und die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure fällt ($AgO, NO^5 + HCl = AgCl + HO, NO^5$), das erhaltene Chlorsilber gut auswäscht und trocknet; die Masse dann in einem Tiegel mit kohlensaurem Natron mengt und stark glüht. Es bildet sich zunächst kohlensaures Silberoxyd und Chlornatrium ($AgCl + NaO, CO^2 = AgO, CO^2 + NaCl$), dann verliert das kohlensaure Silberoxyd seine Kohlensäure und seinen Sauerstoff und das Silber sammelt sich, wenn die Temperatur hoch genug ist, als ein geschmolzener Metallregulus am Boden des Tiegels an.

Die Reduction des Chlorsilbers kann man auch in der Weise ausführen, dass man dasselbe schmilzt, die geschmolzene Masse in einer Schale mit verdünnter Salzsäure übergiesst und auf die-

selbe ein Stück Zink oder Eisen legt; dieses zersetzt die Salzsäure und das frei werdende Wasserstoffgas reducirt in *statu nascendi* das Chlorsilber, indem sich wiederum Chlorwasserstoffsäure bildet und metallisches Silber abgeschieden wird ($Zn + HCl = H + ZnCl$; und $H + AgCl = HCl + Ag$).

Das Silber besitzt eine ihm eigenthümliche, weisse Farbe, einen starken Glanz und ein spec. Gew. von 10,6. Dasselbe ist klingend, in hohem Grade politurfähig, sehr weich, geschmeidig und doch zähe. Je reiner dasselbe ist, desto weicher ist es auch; schon ein geringer Zusatz von Kupfer vermehrt seine Härte bedeutend. Das Silber kommt in der Natur krystallisirt vor und kann auch künstlich in Krystallen erhalten werden. Seine Krystallform ist die des regulären Systems. Bei 1000° schmilzt es und ist in starker Weissglühhitze etwas flüchtig.

Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Glühhitze verbindet sich das Silber chemisch mit dem Sauerstoff. Beim Schmelzen an der Luft aber zeigt es die merkwürdige Erscheinung, dass es eine grosse Menge Sauerstoff verschluckt, welcher durch Adhäsion an ihm haftet und beim Erstarren des Silbers plötzlich wiederum abgegeben wird, wobei ein Theil des Silbers herumgeschleudert wird (Spratzen). Die Quantität des verschluckten Sauerstoffgases kann das 22fache vom Raume des Silbers betragen.

Das Silber zersetzt mit Leichtigkeit den Schwefelwasserstoff und schwärzt sich daher an schwefelwasserstoffhaltiger Luft oder in Berührung mit organischen Körpern, welche, wie z. B. Eiweiss, bei ihrer Zersetzung Schwefelwasserstoff entbinden.

Auf verdünnte Schwefelsäure wirkt das Silber nicht merklich ein, dagegen bildet concentrirte beim Kochen schwefelsaures Silberoxyd unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Das Silber zersetzt die Salpetersäure mit der grössten Leichtigkeit; es entsteht hierbei salpetersaures Silberoxyd unter Entwickelung von Stickoxydgas.

Verbindungen des Silbers.

Silberoxyd,

AgO. *(Oxyde d'argent.)*

Dieses wird durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit

einer Lösung von Kalihydrat als ein dunkelbraunes Pulver erhalten, welches schon durch die Einwirkung des Lichts einen Theil seines Sauerstoffs verliert und durch Erwärmen leicht reducirt wird.

Mit Ammoniak digerirt, bildet das Silberoxyd ein schwarzes Pulver, das sogenannte Knallsilber (nicht zu verwechseln mit knallsaurem Silberoxyd), welches in getrocknetem Zustande durch die geringste Veranlassung, wie Stoss, Erwärmung etc., mit grosser Heftigkeit explodirt. Dieselbe Verbindung kann man auch erhalten durch Fällung einer Lösung von Chlorsilber in Ammoniak mittelst einer Lösung von Kalihydrat.

Das Knallsilber, welches auch den Namen Silberoxydammoniak führt ($Ag\,O,\ N\,H^3$), muss betrachtet werden als Ammoniumoxyd ($N\,H^4\,O$), in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Silber ersetzt ist ($N\,\begin{matrix}H^3\\Ag\end{matrix}\,O$).

Das Silberoxyd ist eine starke Basis, welche mit den Sauerstoffsäuren Salze bildet, von denen die in Wasser löslichen folgende Reactionen zeigen:

Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber ($Ag\,S$).

Kalihydrat bildet einen braunen Niederschlag von Silberoxyd ($Ag\,O$).

Die am meisten characteristische und empfindlichste Reaction ist aber die, dass Salzsäure oder lösliche Chlormetalle einen weissen, käsigen, in Ammoniak leicht löslichen, am Licht durch theilweise Reduction sich dunkel färbenden Niederschlag von Chlorsilber ($Ag\,Cl$) hervorbringen.

Salpetersaures Silberoxyd,

$Ag\,O,\ N\,O^5$. *(Nitrate d'argent.)*

Man erhält es durch Auflösen von reinem Silber in mässig concentrirter Salpetersäure und nachherige Krystallisation in rhombischen Tafeln krystallisirt. Dasselbe schmilzt noch unter der Rothglühhitze. Das geschmolzene und in Form von Stängelchen gegossene salpetersaure Silberoxyd führt den Namen Höllenstein *(lapis infernalis)*.

Mit organischen Körpern zersetzt sich dasselbe und das Silber wird metallisch ausgeschieden.

Salpetersaures Silberoxyd ist leichtlöslich in Wasser und auch löslich in Weingeist. Die Lösungen färben die Haut, Haare etc. schwarz.

Chlorsilber,

Ag Cl. *(Chlorure d'argent.)*

Findet sich als Silberhornerz und wird durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Es bildet, wie oben bemerkt, eine weisse, käsige Masse, die in verdünnten Säuren unlöslich ist, dagegen etwas löslich in kochender, concentrirter Salzsäure und einer concentrirten Lösung von Kochsalz.

Am Lichte schwärzt sich das Chlorsilber; bei einer Temperatur von 260° schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hornartigen Masse (Hornsilber) von solcher Weichheit erstarrt, dass sie sich mit dem Messer schneiden lässt.

Schwefelsilber,

Ag S. *(Sulfure d'argent.)*

Das Silber verbindet sich nur in einem Verhältnisse mit dem Schwefel. Diese Verbindung kommt sowohl für sich als Silberglanz, als auch in Verbindung mit andern Schwefelmetallen vor; auch kann sie durch direktes Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefel künstlich erhalten werden; sie bildet eine graue, schon bei der Rothglühhitze schmelzbare und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse.

Gewinnung des Silbers.

Ausser dem gediegenen Silber, welches mitunter in nicht unbeträchtlichen Mengen vorkommt, sind die Silbererze Schwefelverbindungen des Silbers, gemengt mit den Schwefelverbindungen anderer Metalle.

Alle in der Natur vorkommenden Silbererze sind gold- und auch platinhaltig. Die zur Verhüttung am häufigsten angewandten

Silbererze sind Bleiglanze; ferner wird aus silberhaltigen Kupfererzen gewonnenes Rohkupfer verwendet.

Wie oben angeführt wurde, ist sämmtlicher vorkommender Bleiglanz silberhaltig, und ebenso das daraus gewonnene metallische Blei (Werkblei). Beträgt der Silbergehalt des Bleis $1\frac{1}{2}$ Loth im Centner ($\frac{1}{5000}$ Silber), so kann das Silber daraus durch die sogenannte Treibarbeit gewonnen werden, welche darauf beruht, dass beim Schmelzen von silberhaltigem Blei unter beständigem Zutritt der atmosphärischen Luft das Blei allmählig oxydirt, die entstandene Glätte zum Schmelzen und Abfliessen gebracht wird, wobei endlich das Silber metallisch zurückbleibt. In dem Momente, wo die letzten Portionen von Blei oxydirt werden, zeigt das geschmolzene Silber ein glänzendes, auf Interferenzen des Lichts beruhendes Farbenspiel (Silberblick).

Gewisse Silbererze werden dem Process der Amalgamation unterworfen. Das Principielle desselben besteht darin, dass das vorhandene Silber in Chlorsilber umgewandelt, dieses dann reducirt, sodann gleichzeitig eine Verbindung desselben mit Quecksilber *(Amalgam)* gebildet, letztere in einem Ueberschuss von Quecksilber gelöst, die Lösung für sich aufgesammelt, daraus das Amalgam durch Abpressen in fester Form gewonnen und dann das Silber vom Quecksilber durch Erwärmen getrennt wird, wobei das Quecksilber sich verflüchtigt und das Silber metallisch zurückbleibt.

Es gibt zwei Methoden der Amalgamation, welche sich durch die Art, in der die Bildung des Chlorsilbers und die nachherige Reduction desselben bewirkt wird, unterscheiden.

Bei der europäischen (Freiberger) Amalgamation geschieht die Bildung des Chlorsilbers unter Anwendung einer höhern Temperatur, indem die Erze unter Zusatz von Kochsalz in einem Flammofen geröstet werden; die Reduction des entstandenen Chlorsilbers geschieht sodann durch metallisches Eisen.

Beim Rösten der Erze, welche eine gewisse Menge von Schwefeleisen enthalten müssen, bilden sich schweflige Säure und schwefelsaure Salze; so z. B. basisch schwefelsaures Eisenoxyd (siehe S. 88). Dieses zersetzt sich mit dem zugesetzten Kochsalze und es bilden sich schwefelsaures Natron, schweflige Säure,

Eisenoxyd und freies Chlor ($\overset{\cdots}{\cancel{Fe}}\,\overset{\cdots}{S}{}^2 + Na\,Cl = \dot{Na}\,\overset{\cdots}{S} + \ddot{S} + 3\,\overset{\cdots}{\cancel{Fe}} + Cl$), welches letztere mit dem vorhandenen Schwefelsilber oder Silber Chlorsilber bildet. Die gerösteten Erze werden gepulvert und gesiebt, und kommen dann in Fässer, welche um ihre Axe gedreht werden können; zu gleicher Zeit wird eine gewisse Quantität Wasser, und Eisen in Form kleiner Würfel zugesetzt, deren Ecken und Kanten zur Schonung der Wandungen der Fässer abgestumpft sind. Indem diese jetzt rasch bewegt werden, wird das Chlorsilber durch das Eisen reducirt, wobei sich unter Silberausscheidung Chloreisen bildet. Sobald dieser Process vollendet ist, wird die Bewegung der Fässer eingestellt, eine bestimmte Menge Quecksilber zugesetzt und hierauf die Bewegung wieder eingeleitet. Es bildet sich nun das Silberamalgam, welches in überschüssigem Quecksilber sich löst. Die Lösung wird abgelassen und durch zwilchene Säcke gepresst, in welchen das feste Silberamalgam zurückbleibt. Dieses wird auf eisernen Tellern, welche an einer Stange befestigt und mit einer Glocke bedeckt sind, geglüht, nach welcher Operation das Silber als poröse Masse zurückbleibt (Tellersilber).

Das zweite Amalgamationsverfahren, das sogenannte amerikanische, findet da Anwendung, wo die Brennmaterialien zum Rösten der Erze fehlen, so namentlich in Chili und Mexiko. Die Reduction des Chlorsilbers geschieht hier durch Quecksilber.

Die fein gemahlenen Erze werden mit Wasser angerührt, 2 bis 5 % Kochsalz hinzugefügt, in einem mit Stein gepflasterten Hofe ausgebreitet und der Haufen durch darauf herumtretende Pferde oder Maulthiere durch einander gearbeitet. Nach einigen Tagen wird gerösteter Kupferkies, welcher somit eine gewisse Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd enthält und Magistral genannt wird, zugesetzt. Das schwefelsaure Kupferoxyd wirkt auf das vorhandene Kochsalz und es entstehen schwefelsaures Natron und Kupferchlorid ($Cu\,O,\ S\,O^3 + Na\,Cl = Na\,O,\ S\,O^3 + Cu\,Cl$). Das Kupferchlorid wirkt auf vorhandenes gediegenes Silber, es bildet sich Chlorsilber und Kupferchlorür ($Ag + 2\,Cu\,Cl = Ag\,Cl + Cu^2\,Cl$), letzteres zersetzt sich mit dem vorhandenen Schwefelsilber in Chlorsilber und Halb-Schwefelkupfer ($Ag\,S + Cu^2\,Cl = Ag\,Cl + Cu^2\,S$). Nach einigen Tagen wird

die erste Portion Quecksilber zugefügt, in einem spätern Zeitraume die zweite, wobei der Haufen beständig durchgerührt wird. Das Chlorsilber wird durch das Quecksilber reducirt, indem sich Quecksilberchlorür bildet ($Ag\,Cl + 2\,Hg = Ag + Hg^2\,Cl$). Nach zwei bis drei Monaten, je nach dem Gang der Arbeit und der Temperatur, wird Wasser zugesetzt, das flüssige Amalgam abgelassen, durch zwilchene Säcke gepresst und vom festen Amalgam das Quecksilber durch Destillation getrennt.

Das Silber findet wegen seiner Weichheit selten in reinem Zustande Anwendung und wird deshalb mit Kupfer legirt.

In Deutschland, wo noch ein besonderes Münzgewicht existirt und 16 Lothe gleich einer Mark sind, wird der Silbergehalt einer Legirung durch die Angabe der in einer Mark enthaltenen Anzahl von Lothen Silber bezeichnet; somit ist reines Silber 16löthiges und 12löthiges solches, welches in einer Mark 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer enthält. Die legirte Mark wird rauhe oder beschickte Mark genannt.

Wismuth,

Bi. *(Bismuthum; bismuth)* (At. = 208).

Das Wismuth kommt gediegen vor und wird aus seinen Erzen durch den Aussaigerungsprocess gewonnen.

Es bildet ein sprödes, stark glänzendes Metall von grauer Farbe mit röthlichem Schimmer. Durch Schmelzen und langsames Erkalten kann dasselbe leicht in grossen Krystallen erhalten werden, welche sehr stumpfe Rhomboëder sind. Im Moment des Krystallisirens dehnt sich das Wismuth bedeutend aus. Es besitzt einen grossblätterigen Bruch, ein spec. Gew. von 9,9 und einen Schmelzpunkt von 265 °. Bis zum starken Glühen an der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu gelbem Wismuthoxyd.

Das Wismuth zersetzt die Salpetersäure mit Heftigkeit, und unter Entwickelung von Stickoxydgas bildet sich salpetersaures Wismuthoxyd, welches krystallisirt erhalten werden kann.

Die neutralen Salze des Wismuthoxyds charakterisiren sich dadurch, dass sie sich beim Zusatz von Wasser trüben, indem sie zersetzt und basische im Wasser unlösliche Salze gebildet werden.

Das Wismuth wird zur Darstellung einzelner Legirungen an gewendet.

Quecksilber,

Hg. *(Hydragyrum; mercure)* (At. = 100).

Das Quecksilber findet sich gediegen, meist aber an Schwefel gebunden als Zinnober. Aus letzterem wird das Quecksilber durch Rösten in eigenthümlich construirten Oefen gewonnen. Hierbei verbrennt der Schwefel zu schwefliger Säure und das Quecksilber wird abgeschieden ($HgS + 2O = SO^2 + Hg$).

Die Dämpfe des Quecksilbers und der schwefligen Säure werden entweder, wie z. B. in Idria, in gemauerte Räume geleitet, in denen das Quecksilber sich condensirt, oder die Condensation geschieht, wie in Almaden in Spanien, in ineinandergefügten thönernen Vorlagen, welche Aludeln genannt werden.

Das Quecksilber ist bis zu einer Temperatur von -39^0 tropfbarflüssig erstarrt aber bei dieser Temperatur zu einer geschmeidigen, weichen, silberweissen Masse, welche auch in regulären Octaëdern krystallisirt erhalten werden kann. Die Farbe des tropfbarflüssigen Quecksilbers ist zinnweiss, sein spec. Gewicht beträgt bei $0^0 = 13{,}596$; bei 360^0 siedet dasselbe und bildet farblose Dämpfe. An der Luft bis gegen 300^0 erwärmt, oxydirt sich das Quecksilber allmählig zu rothem Quecksilberoxyd.

Die Chlorwasserstoffsäure wird selbst in der Siedhitze von Quecksilber nicht merklich zersetzt; desgleichen wirkt es nicht auf verdünnte Schwefelsäure; dagegen bilden sich beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure schwefelsaures Quecksilberoxyd und schweflige Säure. Die Salpetersäure wird mit Leichtigkeit vom Quecksilber zerlegt, und unter Entwickelung von Stickoxydgas entsteht bei verdünnter Säure und in der Kälte salpetersaures Quecksilberoxydul, dagegen bei Anwendung einer concentrirten erwärmten Säure salpetersaures Quecksilberoxyd.

Das Quecksilber bildet mit Sauerstoff zwei basische Oxyde: das Quecksilberoxydul (Hg^2O), welches schwarz ist, und das Quecksilberoxyd (HgO), welches, auf trockenem Wege dargestellt, roth, dagegen, wenn es aus der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch Fällung mittelst Kalihydrats gewonnen wird, gelb ist.

Diesen beiden Oxyden correspondirend zusammengesetzt bestehen auch zwei Schwefelungsstufen des Quecksilbers, zwei Jod- und zwei Chlorverbindungen.

Das Quecksilberchlorür (Hg^2Cl) *(Calomel; mercurius dulcis)* bildet sich, wenn man zu der Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes Salzsäure fügt. Es ist nebst dem Chlorsilber das einzige in Wasser unlösliche Chlormetall.

Das Quecksilberchlorid ($HgCl$) (Sublimat, *mercurius corrosivus*) wird durch Sublimation von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz erhalten. Man erhält es hierbei als eine durchscheinende, krystallinische, schwer zu pulvernde Masse. Der Sublimat ist leicht löslich in Wasser und ein heftiges Gift. Er findet mitunter zur Conservirung des Holzes nach der *Kyan*'schen Methode Anwendung.

Die Quecksilberverbindungen sind dadurch leicht nachzuweisen, dass sie mit etwas kohlensaurem Natron gemengt, in einem Glasröhrchen geglüht, metallisches Quecksilber geben, welches in Form kleiner Tröpfchen an der Röhre sich anschlägt. Die löslichen Quecksilbersalze geben, auf blankes Kupfer gebracht, einen weissen Fleck von ausgeschiedenem metallischem Quecksilber.

---

b) Metalle, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium löslich sind.

Zinn,

Sn. *(Stannum; étain)* (At. = 58).

Das einzige Zinnerz ist der Zinnstein (Zinnoxyd, SnO^2); aus diesem wird das Zinn durch Reduction mittelst Kohle gewonnen. Die reinsten im Handel vorkommenden Sorten sind das Malacca-, das Banca- und das englische Zinn.

Das Zinn ist ein sehr weisses, krystallinisches, stark glänzendes und geschmeidiges Metall, welches sich besonders in sehr dünne Bleche (Zinnfolie) auswalzen lässt. Durch Beimengung geringer Mengen spröder Metalle, wie Arsen, Antimon etc., vermindert sich seine Geschmeidigkeit. Beim Biegen desselben entsteht ein eigenthümlicher knirschender Ton (Zinnschrei), wobei es

sich erwärmt. Die Bruchfläche des reinen Zinns ist faserig und sehnig, die des unreinen mehr oder weniger körnig. Die krystallinische Structur des Zinns tritt hervor, wenn man dasselbe mit einer verdünnten Säure behandelt, welche die oberste Schichte wegnimmt, wobei das Metall ein gewässertes Ansehen zeigt *(moiré métallique)*. Das Zinn kann auch durch Schmelzen bedeutenderer Massen in grösseren Krystallen erhalten werden, welche aber niemals deutlich ausgebildet sind; es schmilzt bei 228° und hat ein spec. Gew. von 7,29.

Das Zinn oxydirt sich an der Luft oder unter Wasser sehr wenig; deshalb seine Anwendbarkeit zur Herstellung von Kochgeschirren, desgleichen als Ueberzug über andere leicht oxydirbare Metalle, wie Kupfer, Eisen etc. Beim Schmelzen an der Luft oxydirt es sich allmählig und in der Weissglühhitze verbrennt es mit leuchtender Flamme zu Zinnoxyd (Zinnasche). Auf verdünnte Schwefelsäure wirkt es selbst in der Siedhitze sehr unbedeutend ein; mit concentrirter dagegen bildet sich schweflige Säure und schwefelsaures Zinnoxydul. In Berührung mit Chlorwasserstoffsäure entsteht unter Wasserstoffentwickelung Zinnchlorür.

Die Salpetersäure wird vom Zinn mit grosser Lebhaftigkeit zersetzt, und unter Entwickelung von Stickoxyd entsteht Zinnoxyd. (Es bildet sich hierbei kein salpetersaures Zinnoxyd.) In Königswasser löst sich das Zinn mit Leichtigkeit, indem hierbei Zinnchlorid entsteht.

Mit Sauerstoff bildet das Zinn zwei Oxydationsstufen: das Zinnoxydul ($Sn\,O$) und das Zinnoxyd ($Sn\,O^2$). Das Zinnoxyd ist in ätzenden fixen Alkalien löslich, indem es sich wie eine Säure verhält; wird diese Lösung mit metallischem Zinn und Kupfer gekocht, so bildet sich auf letzteren ein Ueberzug von Zinn. Ebenso bestehen zwei Chlorverbindungen des Zinns: das Zinnchlorür ($Sn\,Cl$, Zinnsalz) und das Zinnchlorid ($Sn\,Cl^2$), welche beide in der Färberei Anwendung finden. Auch mit Schwefel bildet das Zinn zwei Schwefelungsstufen, und zwar ist das Zinnsulphür ($Sn\,S$) braun, das Zinnsulphid ($Sn\,S^2$) gelb. Letzteres kann auch in goldglänzenden Blättchen sublimirt erhalten werden; es dient zum Bronciren von Holz und Gyps und führt den Namen „Mussivgold“.

Legirungen des Zinns, Kupfers, Zinks und Nickels.

Legirungen von Zinn und Kupfer.

Legirungen nur aus diesen beiden Metallen bestehend führen im Allgemeinen den Namen Bronce, die vorkommenden Broncen aber enthalten häufig auch Zink.

Die Alten kannten schon diese Legirungen und verwendeten sie zur Darstellung von Waffen, Ornamenten, Denkmälern etc.

Nach *Goebel* bestehen alle Broncen, welche von den Griechen und ihren Kolonien abstammen, wesentlich nur aus Kupfer und Zinn, häufig mit einem Gehalte an Blei. Es folgen hier Analysen einiger antiken Broncen:

	Celtische Waffe.	Gegossener Sarg vom Altai.	Aegyptische Pfeilspitze.	Attische Münze.	Münze aus der Zeit Alexanders des Grossen.	Attische Münze aus der Römerzeit.
Kupfer	88	80	78	88,5	96	76,4
Zinn .	12	20	22	10,0	3,2	7,0
Blei .	—	—	—	1,5	0,8	16,6
	100	100	100	100	100	100

Dagegen enthalten die Broncen der Römer auch Zink, so die Broncen:

	Gallisch-römisches Beil.	Armspange aus einem Römergrab bei Naumburg.	Bronce aus einem Römergrab bei Königsberg.	Kette aus einem Grab bei Ronneburg.
Kupfer	77,77	83,08	82,5	82,5
Zinn .	19,61	1,54	1,5	—
Blei .	1,18	—	—	—
Zink .	1,44	15,38	16,0	17,5
	100	100	100	100

Je nach der in der Bronce enthaltenen verschiedenen Menge von Kupfer und Zinn besitzen die Legirungen verschiedene Eigenschaften und sind dann zu gewissen Anwendungen brauchbar. Unter den Legirungen des Kupfers und Zinns werden folgende unterschieden:

1) das Spiegelmetall . . . . . enthält 25—33 % Zinn
2) das Glockenmetall . . . . . „ 20—22 „ „
3) das Kanonenmetall . . . . . „ 10—12 „ „
4) die Bronce für Medaillen und Münzen „ 7— 8 „ „

Unter allen Legirungen des Kupfers und Zinns ist nur eine, welche, nach stöchiometrischen Gesetzen gebildet, das Gepräge einer chemischen Verbindung trägt, diese ist die sogenannte

Weisse Bronce (Cu^4S), welche 68 % Kupfer und 32 % Zinn enthält. Das beobachtete spec. Gewicht dieser Legirung wird zu 8,88 — 8,92 (*Meyer* sogar 8,96) angegeben, es ist somit fast so hoch wie das spec. Gewicht des Kupfers (8,921), und um 0,286 — 0,356 höher als das arithmetische Mittel aus den spec. Gewichten der Bestandtheile $\left(\frac{8{,}921 \cdot 4 + 7{,}29}{5} = 8{,}594\right)$.

Diese Legirung ist bläulichweiss, sehr hart, spröde, hat einen feinstrahligen, muscheligen Bruch, ist leicht schmelzbar, verliert an der Luft schnell ihren Glanz und bleibt nach dem Schmelzen und raschen Erkalten gleichförmig.

Das Kanonenmetall (Kanonengut, Stückgut, *Bronze des Canons*) enthält zwischen 10 — 12 % Zinn.

Die ersten aus einer Kupferlegirung gegossenen Geschütze sollen die Araber 1220 angewendet haben; in Deutschland wurden die ersten Broncegeschütze am Ende des 14ten Jahrhunderts in Augsburg gegossen.

Die Legirung von 90 % Kupfer und 10 % Zinn erscheint bei Anwendung nicht zu grosser Mengen, wenn sie geschmolzen, auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt und dann sehr rasch abgekühlt wird, selbst bei Betrachtung mit bewaffnetem Auge gleichartig, von röthlichgelber Farbe und grosser Zähigkeit. Bei langsamerem Erkalten erscheint die Legirung zwar für das unbewaffnete Auge gleichartig, zeigt sich aber unter der Loupe aus einer rothen Legirung, welche ein gestricktes Aussehen besitzt, bestehend, und enthält zwischen den Maschen derselben die oben angeführte weisse Bronce abgeschieden. Noch vollständiger tritt diese Sonderung bei noch langsamerem Erkalten und Anwendung grosser Quantitäten der Legirung ein, und die weisse Bronce findet sich an einzelnen Stellen, mit unbewaffnetem Auge erkennbar, abgelagert (Zinnflecken). In grösster Menge tritt die weisse Bronce in den zuletzt erkalteten Theilen auf.

Das Kanonenmetall zeigt somit ein ähnliches Verhalten wie das Spiegeleisen (siehe S. 180).

Durch Erwärmen des Kanonenmetalls bis auf den Schmelzpunkt der weissen Bronce lässt sich diese aussaigern und die zinnärmere Legirung bleibt in Form eines Netzwerkes zurück.

Ein gleichmässig legirtes Kanonenmetall von bestimmter Zusammensetzung darzustellen ist schon deshalb unmöglich, weil zu ihrer Darstellung wohl selten unlegirte Metalle angewendet werden, sondern alte Geschützstücke, Bohrspäne, verlorene Köpfe etc., also Legirungen, deren Zusammensetzungen nicht bekannt sind; dann aber oxydiren sich die Metalle im Ofen und zwar vorwiegend das leichter oxydirbare Zinn. *Dussaussoy* fand bei einem in Sand gegossenen Kanonenmetall, welches aus 90,1 % Kupfer und 9,9 % Zinn bestand, nach der

							Kupfer,	Zinn.
1ten	Schmelzung	1,2 %	Verlust,	die	Legir.	bestand nun aus	90,2	9,8
2ten	„	1,6 „	„	„	„	„	90,8	9,2
3ten	„	2,1 „	„	„	„	„	91,7	8,3
4ten	„	2,5 „	„	„	„	„	92,8	7,2
5ten	„	2,6 „	„	„	„	„	93,7	6,3
6ten	„	3,0 „	„	„	„	„	95,1	4,9

Je zinnärmer die Legirung wird, desto mehr erhöht sich deren Schmelzpunkt; die Legirung wird beim Erstarren blasig und die entstandenen Oxyde dringen in die Masse ein. Es wird deshalb mehr Zinn zugefügt, als für die Legirung nothwendig ist, also auf 100 Theile Kupfer 13—14 Theile Zinn. In der Kanonengiesserei zu Lüttich wird das zum Guss bestimmte Metall analysirt und dann das fehlende Zinn nicht durch reines Zinn ersetzt, sondern durch eine Bronce, welche aus 2 Theilen Kupfer und 1 Theil Zinn vorher dargestellt wird *). Hierbei verbrennt weniger Zinn, überdiess sinkt, durch das hohe spec. Gewicht der Legirung, diese in der geschmolzenen Masse unter, wobei die Mengung schneller und vollkommener vor sich geht. Um die Oxydation zu vermindern, wird das Brennmaterial im Ofen so gehäuft, dass die in der Flamme enthaltene Luft möglichst sauerstofffrei wird.

Endlich kann die Legirung beim Guss nicht gleichmässig

*) Diese Legirung gab bei der Analyse 67,67 % Cu und 33,33 % Sn (zeigt ein spec. Gewicht von 8,77), somit müssen für je 1 Gewichtstheil Zinn 3,8 Gewichtstheile der Legirung zugesetzt werden.

bleiben, weil die Erkaltung nicht rasch genug vor sich gehen kann, daher tritt die weisse Bronce hauptsächlich in der Mitte des untern Theils des Gussstücks auf.

Vor dem Guss wird die glühende Metallmasse mit hölzernen Stangen stark umgerührt, um die Mengung zu befördern und durch die organische Substanz der Stangen die Reduction vorhandener Oxyde zu bewirken.

Um das Poröswerden des Gussstücks zu verhindern, wird das Rohr des Geschützes viel länger gegossen als nothwendig ist; dieses Stück, welches sehr reich an weisser Bronce ist, drückt die erstarrende Metallmasse zusammen, wird später abgesägt und heisst der verlorene Kopf.

Da die weisse Bronce sich ferner im Innern der Längenaxe des Geschützes abgelagert findet, so wird sie beim Bohren hauptsächlich herausgebohrt, weshalb die Bohrer durch die Härte dieser Legirung leiden. Im fertigen Geschütze ist demnach eine geringere Menge von Zinn enthalten, als in dem zum Guss angewandten Metalle.

Die weisse Bronce wird ferner sich in den die Seele umgebenden Theilen abgelagert finden, und von Innen nach Aussen und von Oben nach Unten in abnehmendem Verhältniss auftreten, was auch zahlreiche, von *Marchand* angestellte Analysen bestätigen. Die Seele umgebend, findet sich zwischen den Maschen der rothen, kupferreichen, zähen und weichen Legirung die weisse, harte und spröde Bronce eingemengt, und dadurch erhält das Kanonenmetall die nothwendige Zähigkeit und Härte.

Je höher die Temperatur ist, welche die glühende Metallmasse besitzt, und je rascher die Abkühlung stattfindet, um so homogener ist die Bronce; deshalb hat der Guss im Sande Vorzüge vor dem in Lehmformen. Da ferner in dem Flammofen nur die obersten Theile der geschmolzenen Masse durch die Flamme getroffen werden und somit am heissesten sind, das Abstichloch aber sich am Boden des Ofens befindet, so fliesst bei dieser Einrichtung zunächst das kältere Metall ab. Der belgische Ofen besitzt deshalb zwei Abstichöffnungen, die eine am Boden, die andere in der Mitte, aus welchen gleichzeitig die geschmolzene Bronce abgelassen und in einen gemeinschaftlichen Kanal geleitet

werden, in welchem die kältere und wärmere Metallmasse sich gleichmässig mengen.

Die Legirungen der älteren Geschütze enthalten immer auch Zink, indem Messing zugesetzt wurde.

Entschieden nachtheilig auf die Eigenschaften des Kanonenmetalls wirken selbst sehr geringe Mengen von Blei, Arsen, Schwefel und Phosphor. Ersteres vermehrt die Oxydationsfähigkeit des Metalls und vertheilt sich ungleich in der Masse, indem es sich hauptsächlich im untern Theile des Gussstücks anhäuft, wie aus folgenden Analysen eines sehr schnell unbrauchbar gewordenen Vierpfünders zu ersehen ist:

	Am Bande des Bodenstücks.	An der ersten Verstärkung aussen.	Am Kopfe innen.
Kupfer . .	91,090	91,37	92,25
Zinn . . .	8,702	8,63	7,75
Blei	0,208	Spur	—
	100,000	100,00	100,00

Das Kanonenmetall erleidet gleich dem Eisen durch heftige Erschütterung eine Veränderung in der Anordnung seiner Theilchen und wird brüchig. Diese Erscheinung tritt bei häufigem Gebrauche der Geschütze ein und soll sich selbst beim längern Transport derselben auf schlechten, gepflasterten Wegen zeigen.

Beim Gebrauch der Geschütze wird durch die Erwärmung und Wiederabkühlung allmählig eine Veränderung der Bronce, gleichzeitig eine Oxydation vorzugsweise des Zinns bewirkt. Endlich wirken auch die bei der Explosion des Pulvers gebildeten Gase, und namentlich das entstandene Schwefelkalium, auf die Metalle der Legirung ein, indem Schwefelmetalle gebildet werden. Dieser chemische Vorgang zeigt sich besonders am Zündloch, worauf das Ausbrennen desselben beruht.

Analyse der Legirungen von Zinn und Kupfer.

Die gewogene Legirung wird in Salpetersäure gelöst; hierbei bilden sich salpetersaures Kupferoxyd und als weisses Pulver sich ausscheidendes Zinnoxyd (siehe S. 208). Die Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und filtrirt. Auf dem Filtrum bleibt das Zinnoxyd zurück und wird gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Prüfung auf Blei. Zu der vom Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird etwas Schwefelsäure gesetzt und diese dann auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, dann die trockene Substanz mit Wasser behandelt. Bei Gegenwart von Blei bleibt dieses als weisses, schwefelsaures Bleioxyd ungelöst, kann abfiltrirt und dem Gewichte nach bestimmt werden.

Prüfung auf Zink. In die vom schwefelsauren Bleioxyd (wenn solches vorhanden war) abfiltrirte, durch etwas Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, das entstandene Schwefelkupfer abfiltrirt und zum Filtrat Schwefelammonium gesetzt. Beim Vorhandensein von Zink entsteht ein weisser Niederschlag von Schwefelzink; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen ist der Niederschlag durch das entstandene Schwefeleisen mehr oder weniger dunkel gefärbt.

Legirungen von Kupfer und Zink.

Da das Kupfer sich zum Guss nicht eignet, so werden Legirungen von Zink und Kupfer unter verschiedenen Namen häufig angewendet.

Bei einem gewissen Gehalt an Kupfer haben die Legirungen eine Goldfarbe, bei vorwiegendem Zinkgehalt sind dieselben grauweiss. Tomback von schöner Goldfarbe besteht aus 92 % Kupfer und 8 % Zink; der sogenannte Rothguss enthält ungefähr 13 %, das gewöhnliche Messing 33 %, das schmiedbare Messing 40 % Zink. Das Rauschgold (unächtes Blattgold, Goldschaum) etc. ist ebenfalls eine Legirung von Kupfer und Zink.

Legirungen von Kupfer, Zink und Zinn.

Legirungen dieser drei Metalle kommen sehr häufig vor und werden theils mit Bronce, theils mit Messing verwechselt. Sie finden eine ausgedehnte Anwendung zum Guss verschiedener Maschinentheile. Häufig wird auch noch Blei zugesetzt.

Eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel führt den Namen Argentan, und zwar zeigt dieses bei Anwendung von 55 % Kupfer, 24 % Zink und 21 % Nickel eine silberweisse Farbe.

Das sogenannte Britanniametall ist eine Legirung von Zinn, Antimon und Kupfer (letzteres fehlt häufig).

Das Zinn wird noch in seiner Verbindung mit Quecksilber als Zinnamalgam zum Belegen der Spiegel angewendet.

Gold,

Au. *(Aurum, or)* (At. = 196,7).

Das Gold kommt nur gediegen, aber immer mit andern Metallen legirt vor; so ist das Silber der ständige Begleiter desselben, wie umgekehrt alles Silber, wenn dasselbe nicht vorher gereinigt worden war, goldhaltig ist. Das Gold gehört zu den verbreitetsten Metallen.

Zur Darstellung des reinen Goldes wird eine Legirung desselben in Königswasser gelöst und durch eine Lösung von Eisenvitriol gefällt; es bildet sich hierbei schwefelsaures Eisenoxyd, Eisenchlorid und metallisches Gold, welches als braunes Pulver niederfällt ($Au\,Cl^3 + 6\,Fe\,O, S\,O^3 = Au + 2\,[Fe^2\,O^3, 3\,S\,O^3] + Fe^2\,Cl^3$). Dieses fein vertheilte Gold wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, dann gewaschen, getrocknet und in einem Tiegel unter Zusatz von etwas Salpeter und Borax geschmolzen.

Das Gold ist ein sehr glänzendes Metall von eigenthümlich schön gelber Farbe; seine Dehnbarkeit ist so gross, dass es zu den dünnsten Drähten und Blechen verarbeitet werden kann; dabei ist die absolute Festigkeit sehr bedeutend und kommt der des Schmiedeisens beinahe gleich (siehe S. 127). In sehr dünnen Blättchen ist das Gold durchsichtig und zeigt hierbei eine violette Farbe.

Das Gold besitzt ein spec. Gew. von 19,36 und sein Schmelzpunkt liegt bei 1200 °. Es kann durch Schmelzen grösserer Mengen krystallisirt erhalten werden; auch kommt es so in der Natur vor; in beiden Fällen ist die Krystallform die des regulären Systems.

Das Gold verbindet sich bei keiner Temperatur direkt mit dem Sauerstoff und Schwefel; ebensowenig zersetzt es weder die Chlorwasserstoff- noch die Salpetersäure. Auf dem Verhalten gegen die letztere beruht die Methode der Scheidung desselben vom Silber, welche den Namen Scheidung durch die Quart führt, weil man früher annahm, dass die Scheidung nur dann

vollständig sei, wenn die Menge des Silbers die dreifache von der des Goldes sei.

Vom Königswasser wird das Gold mit Leichtigkeit gelöst, indem sich Goldchlorid ($Au\,Cl^3$) bildet.

Von den Verbindungen des Goldes ist das sogenannte Knallgold zu erwähnen, welches durch den Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Goldchlorid als ein braunes Pulver erhalten werden kann. Im getrockneten Zustande explodirt dasselbe durch Druck oder Erwärmung mit grosser Heftigkeit.

Ferner der Goldpurpur von *Cassius*, welchen man durch Fällung des Goldchlorids mit einer Lösung eines Gemengs von Zinnchlorür und -Chlorid als ein braunrothes Pulver erhält, und welcher in der Porzellan- und Glasmalerei als rothe Farbe Anwendung findet.

Das reine Gold wird wegen seiner Weichheit selten angewendet, sondern mit Kupfer oder Silber legirt. Die Mark Gold = 16 Loth enthält 24 Karate; durch Angabe der Anzahl Karate in der Mark wird der Goldgehalt einer Goldlegirung bezeichnet. Die Legirung mit Kupfer führt den Namen rothe, die mit Silber weisse und die mit beiden Metallen gemischte Karatirung.

Platin,

Pt. *(Platine)* (At. = 98,6).

Das Platin wurde zuerst im Goldsande des Flusses Pinto in Brasilien gefunden und kam im Jahr 1741 unter dem Namen Platina del Pinto nach Europa (Platina ist das Diminutiv von Plata [Silber]). Es findet sich gediegen mit anderen seltenen Metallen, wie Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium etc., im angeschwemmten Lande in Brasilien, Mexiko etc., besonders aber am Ural. Uebrigens ist das Platin sehr verbreitet, denn alles vorkommende Gold ist platinhaltig, und da alles Silber goldhaltig ist, so ist das Platin auch ein steter Begleiter des Silbers. Nach *Pettenkofer* enthalten die Brabanterthaler durchschnittlich $\frac{7}{100000}$ Gold, und letzteres $\frac{2}{1000}$ — $\frac{3}{1000}$ Platin.

Das Platin ist ein sehr glänzendes Metall von weisser Farbe mit bleigrauem Schimmer, oder stellt in sehr fein vertheiltem

Zustande, als sogenanntes Platinschwarz, einen pulverförmigen, sammtschwarzen Körper dar. Dasselbe hat ein spec. Gew. von 21,40 und eine grosse Geschmeidigkeit, es lässt sich sowohl in feine Drähte ziehen, als auch in dünne Bleche auswalzen; dabei besitzt es eine grosse Festigkeit. Das Platin ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar, dagegen lässt es sich in der Weissglühhitze schweissen; auf letzterer Eigenschaft beruht die Möglichkeit, das Platin in grössere Massen zu vereinigen und zu verschiedenen Gegenständen zu verarbeiten.

An der Luft oxydirt sich das Platin nicht und zersetzt keine Säure, mit Ausnahme des Königswassers, bei dessen Einwirkung sich Platinchlorid ($Pt\,Cl^2$) bildet. Beim Zusatz einer Salmiaklösung zu einer Lösung von Platinchlorid entsteht ein gelber, krystallinischer, aus regulären Octaëdern bestehender, in kaltem Wasser sehr schwer, in Weingeist vollkommen unlöslicher Niederschlag eines Doppelsalzes von Platinchlorid mit Chlorammonium ($N\,H^4,\,Cl + Pt\,Cl^2$). Wird diese Verbindung geglüht, so bleibt metallisches Platin in fein vertheiltem Zustand als eine graue, verfilzte Masse (Platinschwamm) zurück, während die übrigen Bestandtheile sich verflüchtigen.

Dieser Weg wird auch zur Darstellung des Platins aus seinen Erzen eingeschlagen. Die Erze werden zu diesem Zwecke mit Königswasser digerirt, wobei besonders das beigemengte Iridium, Osmium-Iridium etc. ungelöst bleiben, die Lösung mit Salmiak versetzt, wobei obengenanntes Doppelsalz niederfällt, die übrigen Chlormetalle aber gelöst bleiben; der erhaltene Platinsalmiak wird geglüht und das zurückbleibende Platin in der Weissglühhitze zusammengeschweisst.

Das Platin besitzt besonders als Platinschwamm und in noch höherem Grade als Platinschwarz die Eigenschaft, chemische Verbindungen auf seiner Oberfläche zu vermitteln (sogenannte katalytische Kraft), und darauf beruht die Anwendung des Platinschwammes zur Entzündung des Wasserstoffs in den *Döbereiner'*schen Feuerzeugen.

Beim Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung eines Kalisalzes, besonders Chlorkalium (oder einer Flüssigkeit, welche neben dem Kalisalz Chlorwasserstoffsäure enthält), entsteht ein dem Platinsalmiak sich ganz ähnlich verhaltender, mit diesem isomorpher

Niederschlag von Kaliumplatinchlorid ($KCl, PtCl^2$), deshalb dient das Platinchlorid zur Nachweisung und quantitativen Bestimmung des Kalis.

Antimon,

Sb. (Spiessglanz, *Stibium, antimoine*) (At. = 129).

Das Antimon findet sich hauptsächlich als Grauspiessglanzerz (Schwefelantimon, SbS^3); es wird durch Absaigerung von der Gangart befreit und kommt so als *Antimonium crudum* im Handel vor. Aus diesem rohen Schwefelantimon wird das metallische Antimon entweder so dargestellt, dass dasselbe geröstet wird, wobei ein Gemenge von entstandenem Antimonoxyd mit Schwefelantimon zu einer glasartigen Masse *(Vitrum antimonii)* zusammenschmilzt; dieses wird dann mit Kohle unter Zusatz von kohlensaurem Kali in Tiegeln in der Glühhitze reducirt; oder man schmilzt das Schwefelantimon mit Eisen zusammen, wobei Schwefeleisen gebildet und das Antimon abgeschieden wird.

Das Antimon ist ein stark glänzendes Metall von silberweisser Farbe mit etwas bläulichweissem Schimmer, und kann auch in grösseren Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden. Es zeigt einen krystallinischen, grossblätterigen Bruch, ist spröde und leicht pulverisirbar. Das spec. Gew. des Antimons ist = 6,7, es schmilzt bei 432 ⁰ und ist bei der Weissglühhitze flüchtig.

An der Luft oxydirt es sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht; beim Glühen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit weisser Flamme, unter Bildung eines weissen geruchlosen Rauches, zu Antimonoxyd. Mit Salpetersäure erwärmt, bildet sich Antimonoxyd und Antimonsäure, also in beiden Fällen kein salpetersaures Salz.

Das Antimon bildet mit Wasserstoffgas eine Verbindung (Antimonwasserstoffgas, SbH^3), welche erhalten wird, wenn man auf eine Legirung von Antimon mit Zink Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wirken lässt, oder indem man auf die gewöhnliche Weise Wasserstoffgas entwickelt und dann eine Lösung eines Antimonsalzes hinzufügt. In beiden Fällen ist das Gas mit viel freiem Wasserstoffgas gemengt. Das Gas zersetzt sich in hoher

Temperatur; leitet man daher dasselbe durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so bildet sich in derselben ein metallischer Ueberzug von Antimon. Angezündet, verbrennt das Antimonwasserstoffgas mit grünlichweisser Flamme, unter Ausstossung eines weissen Rauches, zu Antimonoxyd und Wasser; hält man aber in die Flamme eine Schale von Porzellan, so überzieht sich diese mit einem Spiegel von metallischem Antimon.

Arsen,

As. (Arsenik; *Arsenicum, arsénic*) (At. = 75).

Das Arsen kommt gediegen (Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt, Fliegengift, *Cobaltum* der Materialisten) oder mit andern Metallen verbunden, ferner in Form seiner Schwefelverbindungen vor. Das Arsen ist in der Natur sehr weit verbreitet; so findet man dasselbe in allen jüngern Eisenerzen, wie auch in vielen Mineralwassern.

Das Arsen ist ein stahlgraues, stark glänzendes, krystallinisches Metall, welches in grössern Rhomboëdern (isomorph mit Antimon und Wismuth), die jedoch selten deutlich ausgebildet sind, krystallisirt erhalten werden kann; dasselbe ist spröde, leicht pulverisirbar und besitzt ein spec. Gewicht von 5,96. Es sublimirt bei gewöhnlichem Luftdruck, ohne vorher zu schmelzen; unter erhöhtem Drucke kann es geschmolzen werden. Das Arsengas ist farblos und hat einen eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch. An feuchter Luft oxydirt sich das Arsen oberflächlich und erhält dadurch ein schwärzliches, mattes Ansehen. Mit Wasser übergossen, wird es allmählich durch den in demselben gelösten Sauerstoff zu arseniger Säure oxydirt, welche sich in dem Wasser auflöst. Auf dieser Eigenthümlichkeit beruht die Anwendbarkeit des metallischen Arsens als Fliegengift. An der Luft erwärmt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme unter Bildung eines weissen Rauchs und mit dem kloblauchähnlichen Geruche des Arsengases.

Das Arsen, selbst in geringen Mengen geschmeidigen Metallen oder Legirungen beigefügt, macht dieselben spröde. Zur Schrotfabrikation verwendet man ein Blei, welches 0,3—1,0% Arsenik enthält, weil dasselbe durch diese geringe Beimengung härter wird

und nach dem Schmelzen und Ausgiessen besonders von einer bedeutenden Höhe in vollkommenen Kugeln erstarrt. Der Guss geschieht deshalb in Thürmen oder Grubenschachten (je gröber das Schrotkorn, desto bedeutender muss die Fallhöhe sein), wobei die Schrote in Wasser fallen.

Das Arsen bildet zwei Oxydationsstufen:

1) Die arsenige Säure (AsO^3) (Arsenoxyd, weisser Arsenik, Arsenikblumen, Rattengift, Hüttenrauch, Giftmehl; *Acide arsénieux, oxyde d'arsénic*), welche sich beim Rösten arsenhaltiger Erze bildet. Sie kommt in durchsichtigen, glasartigen, amorphen Massen mit muscheligem Bruch vor, die bei längerem Liegen von Aussen nach Innen durch den Uebergang in den krystallinischen Zustand undurchsichtig und weiss werden und ein porzellanartiges Aussehen bekommen. Die arsenige Säure ist in Wasser löslich (und zwar die amorphe mehr als die krystallinische) und ist ein heftiges Gift; sie sublimirt bei 200° ebenfalls, ohne vorher zu schmelzen, wird aber der Druck vermehrt, so kann sie geschmolzen werden.

Leitet man den Dampf der arsenigen Säure über glühende Kohlen, so findet eine Reduction statt und das Arsen wird metallisch ausgeschieden. Dieses Verhalten wird zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von arseniger Säure benutzt. Zu diesem Zwecke bringt man ein Körnchen arseniger Säure auf den Boden der Röhre *a*, Fig. 103, und über dieselbe einige Splitter gut ausgeglühter Holzkohle *b*; versetzt man letztere durch eine einfache Spiritusflamme ins Glühen und nähert dann die Lampe der Stelle, an welcher die arsenige Säure sich befindet, so wird diese gasförmig, durch die glühende Kohle reducirt, und das Arsen bildet am kälteren Theile der Röhre einen spiegelnden metallischen Ueberzug *c*.

2) Die Arsensäure (AsO^5) *(Acide arsénique)* ist eine weisse, beim Schmelzen durchsichtig werdende, in Wasser leicht lösliche, an feuchter Luft zerfliessliche Masse. Dieselbe bildet mit Metalloxyden Salze, welche grosse Analogie mit den phosphorsauren Salzen zeigen. Wegen ihrer Leichtlöslichkeit im Wasser ist die Arsensäure noch ein viel heftigeres Gift als die arsenige Säure.

Das Arsen verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit dem Schwefel.

Das rothe Schwefelarsen ($As S^2$) (Realgar, Sandarach, Rubinschwefel, Arsenikrubin) und das gelbe Schwefelarsen ($As S^3$) (Rauschgelb; *Auripigment, Operment, Auripigmentum*) kommen natürlich vor und können künstlich dargestellt werden. Das Fünffach-Schwefelarsen ($As S^5$) ist die der Arsensäure entsprechend zusammengesetzte Schwefelungsstufe und wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure dargestellt.

Das Arsen bildet mit Wasserstoffgas eine dem Antimonwasserstoff ähnliche Verbindung ($As H^3$), welche ein heftiges Gift ist. Auf der Existenz dieser Verbindung und ihrem Verhalten beim Anzünden oder Erhitzen beruht die Nachweisung des Arsens in den meisten gerichtlichen Fällen.

Entwickelt man, Fig. 104, in der Flasche *a* auf die gewöhnliche Weise Wasserstoffgas und leitet dieses durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre *b* und durch die in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre *c*, so darf in letzterer, wenn man dieselbe, nachdem sämmtliche atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas verdrängt ist, an einer Stelle bis zum Glühen erhitzt, sich keine Spur irgend eines metallischen Anflugs zeigen, wenn das angewandte Zink und die Schwefelsäure rein sind. Setzt man aber durch die Trichterröhre der Flasche *a* einen Tropfen einer verdünnten Lösung von arseniger oder Arsensäure zu, so werden diese durch das Wasserstoffgas reducirt. Das Arsen bildet Arsenwasserstoff und dieser wird an der glühenden Stelle der Röhre *c* zersetzt, das Wasserstoffgas entweicht und das Arsen bildet in der Röhre einen metallischen, glänzenden Ueberzug. Zündet man das ausströmende Gas an der ausgezogenen Spitze der Röhre *c* an, so bemerkt man den weissen Rauch der entstehenden arsenigen Säure, und hält man in die Flamme eine Porzellanschale, so bilden sich Flecken von metallischem Arsen auf derselben.

Das Arsen verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit dem Schwefel:

Das rothe Schwefelarsen ($As S$) (Realgar, Sandarach, Rauschgelb, Arsenglanz) und das gelbe Schwefelarsen ($As S^3$) (Rauschgelb, Auripigment, Operment, Arsenglanz) kommen natürlich vor und können künstlich dargestellt werden. Das Fünffach-Schwefelarsen ($As S^5$) ist die der Arsensäure entsprechend zusammengesetzte Schwefelungsstufe und wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure dargestellt.

Das Arsen bildet mit Wasserstoff eine dem Ammoniak analog gebaute Verbindung ($As H^3$), welche ein farbiges Gas ist. Auf der Existenz dieser Verbindung und ähnlicher Verbindungen beruhen Nachweis, oder Erkennen durch die Wahrnehmung des Arsens in den meisten gerichtlichen Fällen, wenn von Vergiftung die Rede ist.

Entwickelt man, Fig. 101, in der Flasche W aus Zink gewonnene Wasserstoffgas und leitet dieses durch eine mit Chlorcalciumgetränkte Röhre A und durch die in eine dünne Spitze ausgezogene Glasröhre C, so ist in letzterer, wenn man diesselbe nachdem sämmtliche atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas verdrängt ist, an einer Stelle bis zum Glühen erhitzt, sich keine Spur irgend eines metallischen Anfluges zeigen, wenn das angewandte Zink und die Schwefelsäure rein sind. Setzt man aber durch die Trichterröhre der Flasche einen Tropfen einer verdünnten Lösung von arsenigter oder Arsensäure zu, so werden diese durch den Wasserstoffgas reduirt. Das Arsen bildet $As H^3$ + Wasserstoff und dieser wird an der glühenden Stelle der Röhre zersetzt, das Wasserstoffgas entweicht und das Arsen bildet in der Röhre einen metallischen glänzenden Ueberzug. Zündet man das ausströmende Gas an der ausgezogenen Spitze der Röhre C an, so bemerkt man den weissen Rauch der arsenhaltigen weissen Säure, und hält man in die Flamme eine Porzellanscherbe, so bilden sich Flecken von metallischem Arsen auf derselben.

ORGANISCHE CHEMIE.

ALLGEMEINER THEIL.

Jedes lebende Wesen, Pflanze oder Thier, entsteht aus einem Keime; sein Leben ist an eine gewisse Dauer geknüpft und während desselben nimmt es fortwährend aus der Aussenwelt Substanzen auf, welche in gewissen vorhandenen Apparaten (Organen) chemische Processe und fortwährende Stoffmetamorphosen bedingen und dadurch Bildung chemischer Verbindungen hervorrufen, welche theils zur Reproduction der Organe verbraucht, theils zur Entfernung aus dem Körper bestimmt sind. Diese in der lebenden Pflanze oder dem Thiere entstehenden Molecüle unterscheidet man als organische Verbindungen im engern Sinne (erste Reihe organischer Verbindungen). Nur einige wenige derselben können künstlich dargestellt werden.

Durch die Einwirkung verschiedener Agentien werden diese Verbindungen gespalten; es entstehen neue Körper, welche in der lebenden Natur zwar nicht vorkommen, deren Molecüle aber wegen ihrer Constitution nicht zu den unorganischen gerechnet werden können und welche daher als organische Verbindungen im weitern Sinne (zweite Reihe organischer Verbindungen) bezeichnet werden.

Sämmtliche organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff und zwar immer mehr als ein Atom und fast immer eine gerade Anzahl derselben. Desgleichen ist der Wasserstoff mit ganz wenigen Ausnahmen Bestandtheil der organischen Körper, und eine zahlreiche Reihe derselben besteht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Die meisten organischen Verbindungen enthalten neben diesen zwei Elementen auch Sauerstoff, viele noch Stickstoff.

Diese vier Elemente werden, weil die organischen Verbindungen hauptsächlich aus denselben bestehen, organische Elemente genannt.

Ausser diesen kommt auch noch der Schwefel als Bestandtheil gewisser Molecüle vor.

Die erste Reihe organischer Verbindungen, so zahlreich und verschieden sie auch in ihren Eigenschaften sind, enthalten keine anderen Elemente. In der zweiten Reihe organischer Verbindungen finden sich dieselben Elemente, aber auch Körper, in welchen eine Anzahl von Wasserstoff- oder Sauerstoffatomen durch Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur, ja der erstere sogar durch Untersalpetersäure substituirt sind. Endlich kommen auch Substitutionen des Stickstoffs durch Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn und Wismuth vor.

Bestimmung der organischen Elemente einer organischen Verbindung.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Es geschieht diese durch die organische Elementaranalyse, deren Princip darauf beruht, dass die organische Verbindung vollständig verbrannt wird, wobei somit sämmtlicher Kohlenstoff als Kohlensäure, sämmtlicher Wasserstoff als Wasser erhalten wird. Diese Verbrennungsprodukte werden in passenden Apparaten condensirt, gewogen, aus dem Gewicht derselben ihr Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet und daher auch der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des angewandten Gewichts der verbrannten Substanz ermittelt.

Da kein einziger organischer Körper so viel Sauerstoff enthält, dass der sämmtliche vorhandene Kohlenstoff und Wasserstoff durch denselben zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden könnten, so muss zur vollständigen Verbrennung entweder freies Sauerstoffgas angewendet oder der Körper mit einem leicht reducirbaren Oxyde gemengt und erhitzt werden, wo dann die Verbrennung auf Kosten des gebundenen Sauerstoffs desselben vor sich geht. Man wendet zu diesem Zwecke vorzugsweise das Kupferoxyd an, welches bei dem beschriebenen Vorgange zu metallischem Kupfer reducirt wird.

Die Verbrennung wird in Röhren von schwer schmelzbarem Glase, welche an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen sind, Fig. 107, ausgeführt. In den hintersten Theil derselben bringt man etwas reines Kupferoxyd (*a*), dann das Gemenge von gewogener organischer Substanz und Kupferoxyd (*b*), dann endlich wieder eine Schichte reines Kupferoxyd (*c*). Mittelst eines gut schliessenden durchbohrten Korks wird an die Verbrennungsröhre eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, Fig. 108, zur Condensation des bei der Verbrennung gebildeten Wassers luftdicht befestigt. Mit der Chlorcalciumröhre wird durch ein Röhrchen von vulkanisirtem Kautschuk ein aus fünf Kugeln bestehender, aus Glas geblasener, von *Liebig* angegebener Apparat, Fig. 109, welcher bis zur Linie *a b* mit einer Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht gefüllt ist, verbunden (*Liebig*'scher Kaliapparat). Dieser dient zur Condensation der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure, indem sich kohlensaures Kali bildet.

Die Verbrennung selbst wird in einem länglichen Ofen von Eisenblech ausgeführt. Fig. 110 zeigt die Zusammenstellung des ganzen zur Elementalanalyse benutzten Apparats. Der Schirm *a* von Eisenblech wird zuerst über diejenige Stelle gebracht, wo sich das reine Kupferoxyd befindet, und dieser Theil der Röhre durch aufgelegte glühende Kohlen in lebhaftes Glühen versetzt, dann durch allmähliges Versetzen des Schirms nach rückwärts und Ausfüllen mit glühenden Kohlen die Verbrennung der organischen Substanz auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds bewirkt. Flüssige organische Körper werden in kleinen vor der Lampe geblasenen Glaskügelchen, Fig. 111, von bekanntem Gewicht eingeschmolzen und dann wieder gewogen, wodurch das Gewicht der verwendeten Substanz ermittelt wird. In die Verbrennungsröhre wird zuerst reines Kupferoxyd eingefüllt, dann die Anzahl von Kügelchen, welche die zur Verbrennung nothwendige Menge der Substanz enthalten, nachdem deren Spitzen abgebrochen worden sind, in die Röhre geworfen, in der Weise, dass jedes Kügelchen durch eine Schichte von Kupferoxyd vom nächsten getrennt ist, und endlich wird das vordere Dritttheil der Verbrennungsröhre mit reinem Kupferoxyd gefüllt.

Sobald die Verbrennung vollendet ist, welches daran erkannt wird, dass keine Gasblasen sich mehr entwickeln, werden die

Kohlen am hintern Theile der Verbrennungsröhre entfernt, die Spitze der letztern abgebrochen, an die Oeffnung *o* (Fig. 110) mittelst eines Korkes eine Glasröhre befestigt und ein Strom von atmosphärischer Luft mit dem Munde aspirirt, wodurch die noch in der Verbrennungsröhre enthaltenen Verbrennungsprodukte zu ihren Condensatoren geführt werden.

Bei schwer verbrennlichen Körpern bringt man entweder in das Ende der Verbrennungsröhre etwas überchlorsaures Kali, welches am Schluss der Verbrennung durch die Erwärmung Sauerstoff entwickelt und wodurch die unverbrannten Reste vollständig verbrannt werden, oder man verwendet statt Kupferoxyd chromsaures Bleioxyd, welches hierbei zu metallischem Blei und Chromoxyd reducirt wird ($2\ CrO^3, PbO = Cr^2O^3 + 2\ Pb + O^5$) und somit auf 2 Mol. der Verbindung 5 At. Sauerstoff zur Verbrennung abgibt.

Besteht ein Körper nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, so wird die Summe des aus der erhaltenen Kohlensäure (Gewichtsdifferenz des Kaliapparats vor und nach der Verbrennung) berechneten Kohlenstoffs und des aus dem erhaltenen Wasser (Gewichtsdifferenz der Chlorcalciumröhre vor und nach der Verbrennung) berechneten Wasserstoffs dem Gewicht der zur Verbrennung angewandten Substanz möglichst nahe kommen. Z. B. 0,500 Grm. Naphthalin gaben

1,724 Grm. Kohlensäure	= 0,470 Grm.	= 94,00%	Kohlenstoff und
0,281 „ Wasser	= 0,031 „	= 6,20 „	Wasserstoff
	0,501 Grm.	100,20%	Naphthalin *).

Es zeigte sich also zwischen dem zur Verbrennung angewandten und dem aus den Verbrennungsprodukten berechneten Gewicht Naphthalin demnach nur ein Unterschied von 0,2 %.

Bestimmung des Stickstoffs.

Durch das Verhalten organischer Körper beim Erhitzen mit Kalihydrat erkennt man, ob sie Stickstoff enthalten oder nicht.

---

*) 22 (Mol. d. CO^2) : 6 (At. d. C) = 1,724 : 0,470,
9 (Mol. d. HO) : 1 (At. d. H) = 0,281 : 0,031
und
0,500 Grm. : 0,470 Grm. C = 100 : 94,00 % C,
0,500 „ : 0,031 „ H = 100 : 6,20 „ H.

Hiebei verbrennt der Kohlenstoff der organischen Substanz durch den Sauerstoff des Hydratwassers des Kalihydrats zu Kohlensäure, welche mit dem Kali kohlensaures Kali bildet. Der Wasserstoff desselben wird, wenn der Körper stickstofffrei ist, entwickelt, dagegen verbindet er sich, falls der Körper Stickstoff enthält, mit dem gleichzeitig frei werdenden Stickgas, beide in *statu nascendi,* zu Ammoniak, welches durch seinen Geruch oder durch die Eigenschaft, mit flüchtigen Säuren weisse Nebel zu bilden, erkannt wird.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs geschieht in gewissen Fällen dadurch, dass man die organische Substanz auf die oben beschriebene Weise mit Kupferoxyd vollständig verbrennt, nachdem die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft durch einen Strom von Kohlensäure, welche durch Erhitzen von kohlensaurem Manganoxydul oder doppelt-kohlensaurem Natron, die in den hintern Theil der Röhre eingebracht werden, *a* Fig. 112, erzeugt wird, zuweilen auch mit Hülfe der Luftpumpe verdrängt wurde. Die Verbrennungsprodukte werden in einer graduirten Glasröhre über Quecksilber aufgesammelt, die Kohlensäure durch Kalihydrat aus dem Gasgemenge entfernt und das zurückbleibende Stickgas dem Raume nach und durch Reduction desselben auf das Gewicht mit Berücksichtigung des Drucks und der Temperatur bestimmt. (Ein Liter Stickgas wiegt bei 0° und 0,76 Meter Druck 1,2609 Grm.)

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, sowohl zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, wie auch des Stickstoffs, müssen längere Verbrennungsröhren angewendet und in den vordern Theil derselben eine Schichte von metallischem Kupfer, *c* Fig. 112, in Form von Drehspänen gebracht werden, weil bei der Verbrennung sich leicht Stickoxydgas bildet, welches dann durch das metallische Kupfer reducirt wird.

Der Stickstoff der organischen Substanzen wird aber meistens in der Weise bestimmt, dass man dieselben mit einem Gemenge von Natron- und Kalkhydrat mischt, das Gemenge in eine Verbrennungsröhre einfüllt, an welche ein gläserner mit Salzsäure gefüllter Kugelapparat luftdicht angefügt ist, *a* Fig. 113. Die Röhre wird in einen Verbrennungsofen gelegt und von vornen nach hinten durch aufgelegte Kohlen erhitzt. Das aus dem Wasserstoff des Natron- und Kalkhydrats mit dem Stickstoff der organischen Sub-

stanz entstehende Ammoniak wird unter Bildung von Salmiak von der Salzsäure absorbirt. Zu dieser Flüssigkeit wird Platinchlorid gefügt, wodurch Platinsalmiak sich bildet (siehe S. 217), welcher den sämmtlichen Stickstoff der organischen Substanz enthält; dieser wird abfiltrirt, gewogen und der Stickstoff daraus berechnet. Z. B.: 0,4385 Grm. Harnstoff geben 3,2315 Grm. Platinsalmiak; darin sind 0,203 Grm. Stickstoff enthalten = 46,27 % N *).

Bestimmung des Sauerstoffs.

Der Sauerstoff der organischen Substanz wird stets durch den Verlust ermittelt, indem der Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff quantitativ bestimmt, auf 100 berechnet und die Mengen addirt werden; was an 100 noch fehlt, wird als Sauerstoff angenommen. Es versteht sich von selbst, dass man sich zuvor überzeugt haben muss, dass die untersuchten Verbindungen kein anderes Element, wie z. B. Schwefel, Chlor, Brom etc., enthalten. Die Essigsäure z. B. gibt bei der Verbrennung 40,00 % Kohlenstoff und 6,67 % Wasserstoff; die fehlenden 53,33 Gewichtstheile müssen in Sauerstoff bestehen, da die Essigsäure ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff kein anderes Element enthält.

Die Bestimmung des Schwefels geschieht dadurch, dass derselbe zu Schwefelsäure oxydirt, diese durch Chlorbaryum gefällt und aus dem Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts der Schwefel berechnet wird.

Ermittelung der das organische Molecül bildenden Atomenzahl der Elemente.

Durch Division der durch die Analyse ermittelten Gewichtsmengen der das organische Molecül constituirenden Elemente durch ihr Atomgewicht, erhält man die relative Atomenzahl derselben. Z. B. die Essigsäure gab

$$\frac{40{,}00\ \%\ \text{C}}{6\ (1\ \text{At. C})} = 6{,}66\ \text{C}$$

---

*) 222,9 (Mol. d. Platinsalmiaks) : 14 (At. d. N) = 3,2315 : 0,203 N und 0,4385 Grm. Harnstoff : 0,203 N = 100 : 46,27 % N.

$$\frac{6{,}67\ \%\ H}{1\ (1\ At.\ H)} = 6{,}67\ H$$

$$\frac{53{,}33\ \%\ O}{8\ (1\ At.\ O)} = 6{,}66\ O$$

Die erhaltenen Quotienten zeigen somit an, dass in der Essigsäure eine gleiche Atomenzahl von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sei.

Die absolute Atomenzahl (das Aequivalent) des Molecüls kann, wenn dasselbe einen entschiedenen chemischen Charakter besitzt, d. h. entweder eine Säure oder Basis ist, dadurch gefunden werden, dass man dasselbe im ersten Falle an ein Metalloxyd (Silberoxyd, Baryt etc.) oder im letztern Falle an eine Säure (Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure etc.), somit an Körper von schon bekanntem Aequivalent bindet und die in die Verbindung eintretende Gewichtsmenge des organischen Körpers als Aequivalent betrachtet. Z. B. 100 Gewichtstheile essigsaures Silberoxyd bestehen aus

69,45	Silberoxyd und
30,55	Essigsäure
100,00	

69,45 : 30,55 = 116 (Mol. d. Ag O) : 51,02 (Mol. d. Essigsäure).

Da nun die Essigsäure, ebenso wie eine unorganische Säure, das Hydrat einer sogenannten wasserfreien Säure ist, so tritt, wenn dieselbe ein Salz bildet, das Metalloxyd an die Stelle des basischen Wassers. Um nun die Atomenzahl dieser sogenannten wasserfreien Säure zu ermitteln, hat man nur das Silbersalz der Elementaranalyse zu unterwerfen, das Verhältniss des gefundenen Silberoxyds (als desjenigen Körpers, dessen Aequivalent bekannt ist) zu den gefundenen Mengen jedes einzelnen Elementes anzusetzen, in die Gleichungen das Aequivalent des Silberoxyds einzuführen und die erhaltenen Zahlen durch das Aequivalent der betreffenden Elemente zu dividiren. Z. B. 100 Theile essigsaures Silberoxyd gaben

69,45	Silberoxyd
14,37	Kohlenstoff
1,80	Wasserstoff
14,38	Sauerstoff
100,00.	

$$69{,}45 : 14{,}37\ C = 116\ (\text{Mol. d. } Ag\,O) : 24{,}0\ C$$
$$69{,}45 : 1{,}80\ H = 116\ \text{„ „ „} : 3{,}0\ H$$
$$69{,}45 : 14{,}38\ O = 116\ \text{„ „ „} : 24{,}0\ O$$

und $\frac{24{,}0}{6\ (\text{At. d. } C)} = 4$ At. Kohlenstoff

$\frac{3{,}0}{1\ (\text{At. d. } H)} = 3$ „ Wasserstoff

$\frac{24{,}0}{8\ (\text{At. d. } O)} = 3$ „ Sauerstoff.

Das essigsaure Silberoxyd enthält auf 1 Mol. Silberoxyd 4 At. Kohlenstoff und je 3 At. Wasserstoff und Sauerstoff ($Ag\,O$, $C^4 H^3 O^3$). In dem Essigsäurehydrat ist das Silberoxyd durch Wasser vertreten, somit wäre seine Formel:

$$H\,O,\ C^4 H^3 O^3 \text{ oder } C^4 H^4 O^4,$$

also ist, wie die Analyse des Essigsäurehydrats gezeigt hatte, eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen vorhanden.

Gehört die organische Verbindung zu den indifferenten Körpern, so ist die Aequivalentbestimmung unsicher, gelingt aber in manchen Fällen dadurch, dass man die Spaltung des Molecüls in Körper von entschiedenem chemischem Charakter und somit bestimmtem oder bestimmbarem Aequivalent zu bewirken sucht. Man gibt z. B. dem Traubenzucker die Formel $C^{12} H^{12} O^{12}$, weil das Molecül bei der Gährung zerfällt in Weingeist ($C^4 H^6 O^2$) und Kohlensäure ($C\,O^2$), deren Aequivalente bekannt sind, und zwar liefert 1 Mol. Traubenzucker:

$$\begin{array}{lll} & 2 \text{ Mol. Weingeist} & = C^8\ H^{12}\ O^4 \\ \text{und} & 4 \text{ „ Kohlensäure} & = C^4\ \ \ \ \ O^8 \\ \hline & 1 \text{ Mol. Traubenzucker} & = C^{12} H^{12} O^{12} \end{array}$$

Constitution organischer Verbindungen.

Da die organischen Molecüle nur aus so wenigen Elementen gebildet werden, und hauptsächlich aus den sogenannten organischen bestehen, ferner viele Verbindungen dieselben Elemente in derselben Atomenzahl enthalten (solche nennt man isomere Körper) (Cellulose, Stärkemehl, Milchzucker besitzen alle die Formel $C^{12} H^{10} O^{10}$, ferner zeigen verschiedene flüchtige Oele die Zu-

sammensetzung $C^{20}H^{16}$), so kann die Verschiedenheit derselben weder durch die Verschiedenheit der constituirenden Elemente, noch im letztern Falle durch die Verschiedenheit der Atomenzahl, sondern nur durch die verschiedene Lagerung der Atome im Molecül (Constitution desselben) erklärt werden. So enthalten die Molecüle:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Essigsaures Methyloxyd, .} \\ C^4H^3O^3 + C^2H^3O \\ \text{Ameisensaures Aethyloxyd,} \\ C^2H\ \ O^3 + C^4H^5O \\ \text{Propionsäurehydrat, . . .} \\ C^6H^5O^3 + \quad H\ O \end{array}\right\} C^6H^6O^4$$

dieselbe Anzahl Atome derselben Elemente. Das Erstere zerfällt aber bei der Zersetzung in Essigsäure und Methyloxyd, das Zweite in Ameisensäure und Aethyloxyd, und die Propionsäure bildet mit den Metalloxyden unter Abscheidung des Hydratwassers Salze.

Dass nur die Lagerungsweise der Atome die Eigenschaften der Molecüle bedinge, zeigt sich besonders deutlich an den organischen Körpern und geht aus folgenden Betrachtungen hervor:

1) Jedes der organischen Elemente ist im isolirten Zustande nur in einer Aggregatsform bekannt, und zwar der Kohlenstoff nur in der festen, die übrigen nur in der gasförmigen. Indem sie aber unter sich Verbindungen bilden, treten Körper in den verschiedensten Modificationen der Aggregatszustände auf.

2) Die organischen Elemente sind geruch- und geschmacklos; sehr viele Verbindungen, welche sie eingehen, zeichnen sich durch entschiedenen Geruch und Geschmack aus.

3) Die organischen Elemente sind im reinsten Zustande farblos (der Kohlenstoff als Diamant); die vorkommenden Verbindungen treten zum Theil in den mannigfaltigsten Farben auf.

4) Keines der organischen Elemente zeigt irgend eine heftigere Einwirkung auf den thierischen oder pflanzlichen Organismus. Der Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff findet sich in den eiweissartigen Verbindungen, und diese sind die eigentlichen Nahrungsmittel der Thierwelt; dieselben Elemente bilden aber auch Molecüle, welche zu den heftigsten Giften gehören, z. B. Strychnin, Brucin etc.

5) Die Verbindungen des Arsens sind heftige Gifte und um

so giftiger, je löslicher sie sind; die Kakodylsäure ist aber ein in Wasser leichtlösliches, arsenhaltiges Molecül (enthält 54,3 % Arsen), welches keine giftigen Eigenschaften zeigt, nicht einmal wenn dasselbe direkt in die Blutcirculation gebracht wird.

6) Gewisse chlor-, brom- und jodhaltige organische Molecüle bilden mit salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge von Chlor-, Brom- und Jodsilber, wie die Wasserstoff- oder Metallverbindungen dieser Haloïde; andere, z. B. die Chloressigsäure, welche 65 % Chlor enthält, werden durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt; und so zeigt sich, dass die Fällung nur dann eintritt, wenn die Constitution des Molecüls eine derartige ist, dass diese Haloïde den polaren und zwar electro-negativen Gegensatz zu einem andern Elemente oder Atomencomplex bilden, wie z. B. im Chlorcalcium, Chlorammonium etc., nicht aber wo dieselben in einen Atomencomplex eintreten (indem sie den Wasserstoff substituiren) und dieses sich electro-positiv verhält; im Chloranilin z. B. wird das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt, wohl aber im chlorwasserstoffsauren Chloranilin das Chlor der Chlorwasserstoffsäure.

Die Lagerungsweise der Atome im Molecül (Constitution desselben) wird durch das Verhalten derselben gegen andere Körper angedeutet. Es zeigt sich hierbei, dass in sehr vielen organischen Verbindungen Atomencomplexe vorhanden sind, welche auf andere Körper übertragen werden können und sich somit wie das Ammoniummolecül der unorganischen Chemie verhalten. Wie dieses vollkommen die Rolle eines Elements und zwar die eines Alkalimetalls spielt, indem es Verbindungen mit andern Elementen oder Molecülen eingeht, welche mit den Kaliumverbindungen sogar isomorph sind, ebenso verhalten sich derartige, aus organischen Molecülen auf andere Körper übertragbare Atomencomplexe, welche Radikale (zusammengesetzte Radikale) genannt werden; z. B. aus dem Knoblauchöl ($C^8 H^5 S$) kann der Atomencomplex ($C^8 H^5$), welcher den Namen Allyl erhielt, auf andere Körper, wie Sauerstoff, Chlor, Brom, etc., übertragen werden, und übernimmt diesen gegenüber die Rolle eines Elements. Das Knoblauchöl ist dann die Schwefelverbindung dieses Allyls, und wird der Schwefel durch Sauerstoff, Chlor etc. substituirt, so entstehen Allyloxyd, Allylchlorür etc.

Das Senföl ($C^{10}H^5NS^2$) besteht aus demselben Allyl und einem zweiten Molecül, welches sich ganz gleich den Haloïdkörpern verhält und Schwefelcyan (C^2NS^2) heisst. Das Senföl ist somit Allyl verbunden mit Schwefelcyan ($C^8H^5 + C^2NS^2$).

Desgleichen ist im Weingeist ($C^4H^6O^2$) ein derartiges Radikal enthalten, welches Aethyl (C^4H^5) genannt wurde. Das Oxyd desselben ist der Aether (C^4H^5, O) und sein Hydrat der Weingeist ($\underbrace{C^4H^5}_{\text{Aethyl}}, O + HO$).

Das Aethyl kann auf die Haloïdkörper übertragen werden, und so entstehen Aethylchlorür, -bromür, -jodür. Das Oxyd (Aethyloxyd oder Aether) bildet ferner mit Säuren salzartige Verbindungen.

Bei der Einwirkung desselben zur Zersetzung angewandten Körpers auf verschiedene organische Verbindungen beobachtet man ferner das Auftreten ähnlicher Spaltungsrichtungen in den Molecülen (symmetrische Reaction); daraus ergibt sich der einfache Schluss, dass derartige Körper eine ähnliche Constitution besitzen müssen (correspondirende Verbindungen). Z. B.

1 Mol. Weingeist und 4 At. Sauerstoff

$$C^4H^6O^2 + 4O$$

geben 1 Mol. Essigsäure und 2 At. Wasser

$$C^4H^4O^4 + 2HO,$$

und 1 Mol. Fuselöl und 4 At. Sauerstoff

$$C^{10}H^{12}O^2 + 4O$$

geben 1 Mol. Valeriansäure und 2 At Wasser

$$C^{10}H^{10}O^4 + 2HO;$$

ferner

1 Mol. essigsaures Kali ($KO, C^4H^3O^3$) gibt bei trockener Destillation

1 Mol. Aceton und 1 Mol. kohlensaures Kali

$$C^3H^3O + KO, CO^2;$$

desgleichen gibt unter denselben Umständen 1 Mol. valeriansaures Kali ($KO, C^{10}H^9O^3$)

1 Mol. Valeron und 1 Mol. kohlensaures Kali

$$C^9H^9O + KO, CO^2.$$

Somit zeigen Weingeist und Fuselöl, Essigsäure und Valeriansäure symmetrische Reactionen und sind correspondirende Verbindungen ähnlicher Radikale. Wie nämlich der Weingeist das Oxydhydrat des Aethyls ist $(\underbrace{C^4 H^5}_{\text{Aethyl}}, O + H O)$, so ist das Fuselöl das Oxydhydrat eines Radikals, welches den Namen Amyl erhielt

$$(\underbrace{C^{10} H^{11}}_{\text{Amyl}}, O + H O).$$

Aethyl und Amyl sind nur durch $C^6 H^6$ oder $3 (C^2 H^2)$, welche das Amyl mehr enthält als das Aethyl, von einander unterschieden. Solche Verbindungen nun, welche sich durch eine Anzahl Kohlenwasserstoffatome von einander unterscheiden, correspondirende Verbindungen bilden und symmetrische Reactionen zeigen, nennt man homologe Körper. So sind

Methyl $C^2 H^3$,
Aethyl $C^4 H^5$,
Amyl $C^{10} H^{11}$

homologe Körper, und man kann ihnen die allgemeine Formel $C^n H^{n+1}$ geben. Desgleichen sind die Oxyde, Oxydhydrate, Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen dieser Radikale Homologe.

Durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Oxyde und Oxydhydrate dieser Radikale bilden sich neue Verbindungen, und zwar aus dem Weingeist (Aethyloxydhydrat) die Essigsäure und aus dem Fuselöl (Amyloxydhydrat) die Valerian- oder Baldriansäure. Die Essig- und die Baldriansäure sind aber die höchsten Oxydationsstufen neuer aus dem Weingeist und dem Fuselöl gebildeter Radikale, welche durch Austreten zweier zu Wasser oxydirten Wasserstoffatome entstanden sind. So bilden sich

aus Methyl $(C^2 H^3)$ das Formyl $(C^2 H)$,
„ Aethyl $(C^4 H^5)$ „ Acetyl $(C^4 H^3)$,
„ Amyl $(C^{10} H^{11})$ „ Valeryl $(C^{10} H^9)$.

Diese letzteren sind aber gleichfalls homologe Körper, welchen man die allgemeine Formel $C^n H^{n-1}$ ertheilen kann.

Auch die Verbindungen dieser Radikale sind ebenfalls Homologe; z. B. die höchsten Oxydationsstufen derselben, welche mit 1 Mol. Wasser sämmtlich Säurehydrate bilden:

Formylsäurehydrat (Ameisensäure) (HO, C^2HO^3),
Acetylsäurehydrat (Essigsäure) ($HO, C^4H^3O^3$),
Valerylsäurehydrat (Valeriansäure) ($HO, C^{10}H^9O^3$).

Für diese Säurehydrate kann man sich der allgemeinen Formel HO, C^nH^{n-1}, O^3 oder $C^nH^nO^4$ bedienen, mit welcher ausgedrückt werden soll, dass diese homologen Säurehydrate sämmtlich eine gleiche (paare) Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen auf 4 Atome Sauerstoff enthalten.

Die homologen Körper zeigen, wenn sie flüchtig sind, auch eine Regelmässigkeit in den Siedpunktsdifferenzen, so zwar, dass für je C^2H^2, welche eine Verbindung mehr enthält als eine andere, ihr Siedpunkt sich um 19° erhöht; z. B.

	Siedpunkt.	Beobachtete Differenz.	Berechnete Differenz.
Holzgeist (Methyloxydhydrat) . C^2H^3O, HO	60°	—	—
Weingeist (Aethyloxydhydrat) . C^4H^5O, HO	78°	18°	$1 \cdot 19 = 19°$
Butylalkohol (Butyloxydhydrat) C^8H^9O, HO	112°	34°	$2 \cdot 19 = 38°$
Fuselöl (Amyloxydhydrat) . . $C^{10}H^{11}O, HO$	132°	72°	$4 \cdot 19 = 76°$
Desgleichen:			
Ameisensäure . . . . . $C^2H^2O^4$	90°	—	—
Essigsäure . . . . . $C^4H^4O^4$	120°	19°	$1 \cdot 19 = 19°$
Buttersäure . . . . , . . $C^8H^8O^4$	164°	65°	$3 \cdot 19 = 57°$
Valeriansäure . . . . . $C^{10}H^{10}O^4$	175°	76°	$4 \cdot 19 = 76°$

Aus den ursprünglichen Radikalen entstehen durch theilweise oder vollständige Substitutionen des Wasserstoffs durch die Haloïde, durch Untersalpetersäure (diese heissen nitrirte Verbindungen) etc. neue abgeleitete Radikale, welche mit denen der ursprünglichen correspondiren. Z. B.:

Ursprüngliches Radikal:

Phenyl

$C^{12}H^5$,

Phenylsäure

$HO, C^{12}H^5O$,

Phenylsaures Kali

$KO, C^{12}H^5O$.

Abgeleitete Radikale:

Vertretung durch Haloïde:

Chlorphenyl	Bichlorphenyl	Trichlorphenyl	Pentachlorphenyl
$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}\right.$,	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^3\\Cl^2\end{matrix}\right.$,	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix}\right.$,	$C^{12}Cl^5$,
Chlorphenylsäure	Bichlorphenylsäure	Trichlorphenylsäure	Pentachlorphenylsäure
$HO, C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}\right.O$,	$HO, C^{12}\left\{\begin{matrix}H^3\\Cl^2\end{matrix}\right.O$,	$HO, C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix}\right.O$,	$HO, C^{12}Cl^5O$,
Chlorphenylsaures Kali	Bichlorphenylsaures Kali	Trichlorphenylsaures Kali	Pentachlorphenylsaures Kali
$KO, C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}\right.O$.	$KO, C^{12}\left\{\begin{matrix}H^3\\Cl^2\end{matrix}\right.O$.	$KO, C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix}\right.O$.	$KO, C^{12}Cl^5O$.

Ebenso kennt man Verbindungen des

Bichlorbromphenyls

$$Cl^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^2\\Br.\end{matrix}\right.$$

Vertretung durch Untersalpetersäure (NO^4):

Nitrophenyl	Binitrophenyl	Trinitrophenyl	Brombinitrophenyl
$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\NO^4\end{matrix}\right.$.	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^3\\2NO^4\end{matrix}\right.$.	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\3NO^4\end{matrix}\right.$,	$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\Br.\\2NO^4\end{matrix}\right.$
		Trinitrophenylsäure (Pikrinsalpetersäure)	
		$HO, C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\3NO^4\end{matrix}\right.O$,	
		Styphninsäure	
		$HO, C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\3NO^4\end{matrix}\right.O^3$.	

Desgleichen:

Ursprüngliches Radikal:	Abgeleitetes Radikal:
Acetyl	Chloracetyl
C^4H^3,	C^4Cl^3,
Acetyloxydhydrat	Chloracetyloxydhydrat
(Aldehyd)	(Chloral)
HO, C^4H^3O,	HO, C^4Cl^3O,
Acetylsäure	Chloracetylsäure
(Essigsäure)	(Chloressigsäure)
$HO, C^4H^3O^3$.	$HO, C^4Cl^3O^3$.

Derartige Atomencomplexe, welche als Radikale betrachtet werden können, mit Hinzuziehung einiger Verbindungen, welche zwar zu den unorganischen gerechnet werden, aber rücksichtlich ihrer Constitution und ihres Verhaltens hierher gehören (siehe unten Nr. 6, 7 und 10), wären:

1) aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende, z. B. Aethyl (C^4H^5), Allyl (C^8H^5) etc.;

2) die aus diesen abgeleitete Radikale, in welchen theilweise oder vollständige Vertretung des Wasserstoffs durch Haloïde, Untersalpetersäure etc. vorkommt;

3) aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzte, z. B. Cyan (C^2N) etc.;

4) aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, z. B. Schwefelcyan (C^2NS^2) etc.;

5) aus Kohlenstoff, Stickstoff und verschiedenen Metallen, z. B. das Ferrocyan (C^4N^2Fe) etc.;

6) aus Stickstoff und Wasserstoff, z. B. Ammoniak (NH^3), Ammonium (NH^4);

7) Ammoniake oder Ammonium, in denen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch Metalle substituirt ist; z. B. Stickstoffquecksilber ist Ammoniak, in welchem der Wasserstoff durch Quecksilber vertreten ist. Wie sich das Ammoniak mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren oder mit den Wasserstoffsäuren zu Ammoniumsalzen verbindet, so bildet das Stickstoffquecksilber ebenfalls Ammoniumsalze, in denen 3 At. Wasserstoff durch 3 At. Quecksilber vertreten sind.

Ammoniak . . . . . NH^3,

Stickstoffquecksilber . . . . NHg^3,

Schwefelsaures Salz . . . . $N\begin{matrix}Hg^3\\HO\end{matrix}SO^3$,

Chlorverbindung . . . . . $N\begin{matrix}Hg^3\\H\end{matrix}Cl$.

So substituirt ferner das Kupfer 1 At. Wasserstoff in den Ammoniumsalzen; z. B.:

Schwefelsaures Salz . . . . $N\begin{matrix}H^3\\Cu\end{matrix}O, SO^3$,

Chlorverbindung . . . . . $N\begin{matrix}H^3\\Cu\end{matrix}Cl$.

Im weissen Präcipitat sind 2 At. des Wasserstoffs des Ammoniums durch 2 At. Quecksilber ersetzt: $N\begin{matrix}H^2\\Hg^2\end{matrix}Cl$.

8) Ammoniak oder Ammonium, in denen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch andere Radikale substituirt ist (gepaarte Ammoniake). Z. B.:

Ammoniakreihe:

Ammoniak . . . . . $N\ H^3$

Aethylamin . . . . . $N\left\{\begin{matrix}H^2\\C^4H^5\end{matrix}\right.$

Biaethylamin . . . . . $N\left\{\begin{matrix}H\\2\ C^4H^5\end{matrix}\right.$

Triaethylamin . . . . . $N\ 3\ C^4H^5$

Methylaethylamin . . . . . $N\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right.$

Methylbiaethylamin . . . . $N\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\2\ C^4H^5\end{matrix}\right.$

Methylaethylamylamin . . . $N\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right.$

Desgleichen ist Anilin Ammoniak, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Phenyl (siehe S. 238) ersetzt ist: $N\left\{\begin{matrix}H^2\\C^{12}H^5\end{matrix}\right.$.

Anstatt des Phenyls können aber auch die vom Phenyl ab-

geleiteten Radikale eintreten, z. B. das Chlor-, Bichlor-, Trichlorphenyl etc.

$$N\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ C^{12}H^4 \\ \quad Cl \end{array}\right. \qquad N\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ C^{12}H^3 \\ \quad Cl^2 \end{array}\right. \qquad N\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ C^{12}H^2 \\ \quad Cl^3 \end{array}\right.$$

ferner: Bichlorbrom-, Nitro-, Brombinitrophenyl etc.

$$N\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ C^{12}\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ Cl^2 \\ Br \end{array}\right. \end{array}\right. \qquad N\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ C^{12}\left\{\begin{array}{l} H^4 \\ NO^4 \end{array}\right. \end{array}\right. \qquad N\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ C^{12}\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ Br \\ 2\,NO^4 \end{array}\right. \end{array}\right.$$

Ammoniumreihe:

Ammonium	$N\ H^4$
Tetraaethylammonium	$N\ 4\,C^4H^5$
Methylaethylamylphenylammonium .	$N\left\{\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \\ C^{12}H^5 \end{array}\right.$

Auch hier können die abgeleiteten Radikale eingeführt werden.

Methylaethylamylbrombinitrophenylammonium:

$$N\left\{\begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \\ C^{12}\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ Br \\ 2\,NO^4 \end{array}\right. \end{array}\right.$$

9) Ammoniak, in welchem der Stickstoff durch Phosphor, Phosphorwasserstoff (PH^3); Arsen, Arsenwasserstoff (AsH^3); Antimon, Antimonwasserstoff (SbH^3); Wismuth, Wismuthwasserstoff (BiH^3) substituirt ist.

10) Ammoniak oder Ammonium, in welchen der Stickstoff durch die in Nr. 9 genannten Elemente, der Wasserstoff durch andere Radikale vertreten ist:

Ammoniakreihe.	$N\ H^3$
Antimonwasserstoff .	$Sb\ H^3$
Stibmethyl	$Sb,\ 3\ C^2H^3$
Stibaethyl	$Sb,\ 3\ C^4H^5$
Stibamyl	$Sb,\ 3\ C^{10}H^{11}$

Ammoniumreihe	NH^4
Stibmethylium . .	$Sb, 4\ C^2H^3$
Stibaethylium . . .	$Sb, 4\ C^4H^5$
Stibamylium . . .	$Sb, 4\ C^{10}H^{11}$

Entstehung der in der Natur vorkommenden organischen Molecüle.

Die Pflanzenwelt bildet aus der Kohlensäure, dem Wasser und dem Ammoniak (und wohl auch aus dem in Wasser gelösten Stickstoff der Atmosphäre) unter Mitwirkung unorganischer Verbindungen, namentlich der Alkalien, der alkalischen Erden und der phosphorsauren Salze die wichtigsten organischen Molecüle: Cellulose, Stärkemehl, Fette, eiweissartige Körper etc.

Die Thierwelt entnimmt sie direkt oder indirekt der Pflanzenwelt und bildet daraus gewisse, dieselbe charakterisirende, organische Verbindungen, z. B. Kreatin, Harnstoff, Gallenbestandtheile etc.

Einzelne wenige dieser in dem Pflanzen- und Thierreiche sich findenden organischen Verbindungen (organische Verbindungen im engern Sinne) können indessen auch künstlich aus unorganischen dargestellt werden, so z. B. der Harnstoff durch die Aufeinanderwirkung folgender Körper:

1) 2 At. Kohlenstoff, 1 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Ammoniak (beim Ueberleiten von Ammoniak über ein glühendes Gemenge von Kalihydrat und Kohle) geben 1 Mol. Cyankalium, 2 At. Wasserstoff und 2 Mol. Wasser.

2 At. Kohlenstoff =	C^2 ..... Cyan		
1 Mol. Ammoniak	N		Cyankalium K, C^2N
	H^2 (werden frei)		
	H .		
1 Mol. Kalihydrat .	K ..... K		
	O ..... HO		2 Mol. Wasser
	HO ..... HO		

2) 1 Mol. Cyankalium mit 2 Mol. Bleioxyd geben cyansaures Kali und metallisches Blei ($KCy + 2\,PbO = KO, CyO + 2\,Pb$).

3) Cyansaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd versetzt, geben cyansaures Ammoniumoxyd und schwefelsaures Kali ($KO, CyO + AmO, SO^3 = KO, SO^3 + AmO, CyO$).

4) Das cyansaure Ammoniumoxyd bildet bei der Krystalli-

sation Harnstoff ($C^2H^4N^2O^2$), mit welchem es dieselbe Zusammensetzung besitzt.

Eintheilung der organischen Verbindungen.

Die organischen Verbindungen werden entweder nach einer sogenannten natürlichen oder künstlichen Eintheilung classificirt. Die erstere stellt die organischen Verbindungen nach gewissen hervorstechenden Eigenschaften, gemeinschaftlichen chemischen Charakteren oder nach dem Vorkommen zusammen. Die zweite richtet sich lediglich nach der Zusammensetzung der Körper, und da diese je nach den herrschenden Theorien verschieden gedeutet werden kann, so ergeben sich verschiedene Classificationen.

Bei der Annahme, dass alle organischen Körper Verbindungen gewisser zusammengesetzter Radikale seien, ergibt sich eine Classification in der Art, dass zuerst die ursprünglichen Radikale, dann die abgeleiteten mit ihren Verbindungen abzuhandeln wären, ganz in der Weise, wie in der unorganischen Chemie die einzelnen Elemente und ihre Verbindungen; und wie dort diejenigen Elemente zusammengestellt werden, welche gewisse gemeinschaftliche Charaktere besitzen, so bilden die homologen organischen Radikale mit ihren Verbindungen wohlcharakterisirte Reihen, bei welchen man von den einfachsten Radikalen ausgeht. Im Sinne dieser Eintheilung würde z. B. zuerst das Methyl mit seinen Verbindungen, dann das Aethyl, Amyl etc. abgehandelt werden.

In vielen organischen Verbindungen, und zwar gerade in solchen, welche im Thier- und Pflanzenreiche eine grosse Verbreitung haben, konnten bisher keine organischen Radikale erkannt werden, wie z. B. in den Stärkemehl-, Zuckerarten etc., in den eiweissartigen Verbindungen etc.

Für vorliegende Zwecke sollen zunächst die wichtigsten, im Thier- und Pflanzenreiche vorkommenden Körper mit Hinzufügung der durch Substitution aus ihnen entstehenden, oder durch einfachere Zersetzungsweise sich bildenden Verbindungen zusammengestellt, dann die durch den Einfluss verschiedener Agentien eintretenden Zersetzungsprocesse abgehandelt und zuletzt die wichtigsten Zersetzungsprodukte angereiht werden.

SPECIELLER THEIL.

I. Allgemein verbreitete Verbindungen von indifferentem chemischen Verhalten.

A. Stickstofffreie Verbindungen.

a) *Verbindungen, welche* 12 *At. Kohlenstoff, und Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss der Wasserbildung enthalten und denen die allgemeine Formel* $C^{12} + x\,HO$ *ertheilt werden kann.*

Cellulose,

$C^{12}H^{10}O^{10}$. (Zellstoff, Holzfaserstoff, Xylon.)

Die Pflanzentheile bestehen aus Zellen von verschiedener Form und sehr mannigfaltiger Gruppirung; an diesen unterscheidet man die Zellhaut (Cellulose), den Zelleninhalt und diejenigen Substanzen, welche an die Zellwand nach und nach sich anlegen und dieselbe verdicken.

Die Cellulose bildet eine weisse, durchscheinende, amorphe, geschmack- und geruchlose, in keinem Medium ohne Zersetzung lösliche Masse.

Die Schwefelsäure löst dieselbe zu einer farblosen Flüssigkeit, welche die Reaction des Stärkemehls, d. h. die blaue Färbung mit Jod zeigt; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein weisser Körper (Amyloïd) nieder. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure bildet sich zuerst Dextrin und dann Zucker.

Die Cellulose wird durch gewisse faulende Körper zersetzt, und in diesem Zustande befindet sich die Cellulose bei der Krankheit der Kartoffel.

Diejenigen Pflanzen, welche bei zweckmässiger Behandlung eine lange und biegsame Faser geben, wie Hanf, Flachs, die Baumwolle etc., finden eine Verwendung zu Gespinnsten und Geweben. Die Cellulose junger Pflanzentheile wird vom thierischen Organismus verdaut, dagegen geht die ältere, verdickte unverdaut ab. Mit destillirtem Wasser dargestelltes Filterirpapier ist reine Cellulose.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wirkt kalt gar nicht, beim Sieden nur unbedeutend ein. Concentrirte Salpetersäure oder ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure bilden:

Pyroxylin oder Schiessbaumwolle ($C^{12}\begin{matrix}H^7\\3NO^4\end{matrix}O^{10}$), in welcher also 3 At. Wasserstoff durch 3 Mol. Untersalpetersäure ersetzt sind. Zur Darstellung derselben wird gereinigte Baumwolle oder auch Papier in eine Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. eingetragen, nach halbstündigem Verweilen herausgenommen, mit vielem Wasser abgewaschen und vorsichtig getrocknet. Diese nitrirten Verbindungen brennen, mit einem glühenden Körper berührt, mit grosser Lebhaftigkeit ab. Die Schiessbaumwolle zeigt sich in Aether theils unlöslich, theils löslich.

Die aus dieser Lösung abgeschiedene lösliche Modification der Schiessbaumwolle wird Collodium genannnt und bleibt beim Verdunsten des Aethers in Form einer durchsichtigen, sehr dünnen Haut zurück. Zur Darstellung des Collodiums mengt man 20 Theile trockenen, gepulverten Salpeters und 31 Theile Schwefelsäure, bis ersterer zergangen ist, trägt in die heisse Mischung, deren Temperatur aber 50° nicht übersteigen darf, 1 Theil gereinigter und getrockneter Baumwolle und lässt das Ganze 24 Stunden stehen, worauf die Masse herausgenommen, gewaschen, getrocknet und in Aether aufgelöst wird.

Die Verdickung der Zellwand in den Pflanzen geschieht durch die Korksubstanz, welche auch den Namen „incrustirende Substanz“ führt. Diese überzieht, häufig in verdickten Schichten, ganze Pflanzentheile, und da sie sehr schwer Wasser durchlässt, so

verhindert sie das Austrocknen derselben; deshalb verlieren Kartoffeln, Rüben etc., welche 75 und mehr Procente Wasser enthalten, selbst bei längerem Liegen sehr wenig von demselben. Auch lassen sich mit Korksubstanz überzogene Pflanzentheile, z. B. frische Baumwolle, nicht so leicht netzen, als wenn dieser Ueberzug durch Chlor, oxydirende Mittel etc. entfernt ist.

Die Korksubstanz widersteht längere Zeit der Einwirkung der Schwefelsäure und wird endlich unter Bildung braungefärbter Körper zersetzt. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. oxydirt dieselbe schon unter der Siedhitze und bildet eigenthümliche Säuren, wie die Korksäure und Bernsteinsäure.

In dem Verhalten gegen diese beiden Säuren unterscheidet sich die Korksubstanz von der Cellulose; auch ist ihre Zusammensetzung nicht ermittelt.

Stärkemehlarten,

$C^{12}H^{10}O^{10}$.

a) Amylum (gewöhnliches Stärkemehl). Dieses kommt in den Körnern der Cerealien, den Hülsenfrüchten, in gewissen Knollen und Zwiebeln, in dem Mark der Palmen etc. vor. Je nach seiner Gewinnung aus bestimmten Pflanzen wird das Stärkemehl häufig mit eigenthümlichen Namen bezeichnet, so ist der Sago das Stärkemehl von *Sagus Rumphii*, das Arrowroot stammt von der *Marantha arundinacea* und die Tapioca oder Cassava von *Jatropha Manihot*.

Die Darstellung des Amylums beruht darauf, dass die stärkemehlhaltigen Zellen zerrissen und dieses in Wasser aufgeschwemmt wird, aus dem es sich durch längeres Stehen als blendendweisses Pulver absetzt.

Das Amylum bildet Körner, welche aus concentrisch gruppirten Lagen bestehen, deren äusserste dichter ist und äusseren Einflüssen mehr Widerstand entgegensetzt, sonst aber keine Verschiedenheit von den inneren zeigt. Die Grösse der Stärkemehlkörner ist bei verschiedenen Pflanzen verschieden gross; so ist die Grösse

des Stärkemehls von *Chenopodium Quinoa* = 0,002 Meter
„ „ der Runkelrübensaamen . = 0,004 „

des Stärkemehls	der Pastinakwurzel	. .	= 0,007	Meter
„ „	der Hirse	. . . . .	= 0,010	„
„ „	des Mais	. . . . .	= 0,030	„
„ „	der Bataten	. . . . .	= 0,045	„
„ „	des Waizens	. . . . .	= 0,050	„
„ „	der Erbsen	. . . . .	= 0,050	„
„ „	der Linsen	. . . . .	= 0,067	„
„ „	der Kartoffeln	. . . .	= 0,185	„

Das Stärkemehl ist ohne Zersetzung in keinem Medium löslich, mit Wasser quillt es bei 72° zu Kleister auf, aus dem es in körniger Form nicht mehr gewonnen werden kann. Durch Jod wird es intensiv blau gefärbt. Beim Erwärmen zeigt es den Geruch von frischgebackenem Brode und geht in Wasser lösliches Dextrin über; dieselbe Umwandlung erleidet dasselbe durch die Einwirkung von Säuren und Diastase (siehe S. 256). Bei längerer Dauer derselben bildet sich aus dem Stärkemehl Traubenzucker.

Kleister mit faulenden Körpern in Berührung wird sauer, indem sich Milchsäure bildet.

Wenn man Stärkemehl mit concentrirter Salpetersäure behandelt, entsteht eine Lösung, welche durch Zusatz von Wasser das Xyloidin ($C^{12}\begin{matrix}H^9\\N\,O^4\end{matrix}O^{10}$) als weissen, pulverkörnigen Körper abscheidet. Dieses entzündet sich, wie die Schiessbaumwolle, beim Berühren mit einem glühenden Körper und verbrennt aber viel langsamer als diese mit Zurücklassung von Kohle.

b) Inulin (Alantstärke, *Dahlin*) kommt in den Dahlienknollen, Alantwurzeln, im Topinambur etc. vor.

Dieses Stärkemehl löst sich in heissem Wasser ohne Kleisterbildung auf und fällt beim Erkalten pulverförmig aus der Lösung nieder; durch Jod wird es gelb gefärbt.

Das Inulin geht unter der Einwirkung der beim Amylum angegebenen Agentien ebenfalls in Dextrin und Zucker über.

c) Moosstärke *(Lichenin)*. Diese kommt namentlich im isländischen Moose vor, ist im heissen Wasser löslich und bildet beim Erkalten eine Gallerte. Sie geht gleichfalls leicht in Dextrin und Zucker über.

Zuckerarten.

a) Rohrzucker ($C^{12}H^{11}O^{11}$). Diese Zuckerart findet sich im Safte vieler Pflanzen, insbesondere im Zuckerrohre, den Runkelrüben und im Ahornsafte. Der erhaltene Saft wird, weil er sauer reagirt und die vorhandenen Säuren bei längerer Einwirkung dem Zucker die Krystallisationsfähigkeit nehmen, durch Kalk neutralisirt, hierauf rasch bis zum Krystallisationspunkt eingekocht. Die ausgeschiedene Krystallmasse (Rohzucker) wird von der Mutterlauge (Syrup und Melasse) getrennt, wiederum in Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit geklärt, durch Filtration mittelst thierischer Kohle entfärbt, abermals zur Krystallisation abgedampft und so die reineren Zuckersorten gewonnen (Raffiniren des Zuckers).

Der Zucker kann in deutlichen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems erhalten werden (Kandiszucker), kommt aber gewöhnlich nur in krystallinischer Form, als Hutzucker vor. Durch Schmelzen wird der Zucker amorph (Gerstenzucker), hierbei durchsichtig und erhält einen muscheligen Bruch; bei längerem Liegen wird er von Aussen nach Innen wiederum krystallinisch und zugleich undurchsichtig.

Der Rohrzucker ist in Wasser und Weingeist löslich, zeigt einen reinen süssen Geschmack und die Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, und zwar um so stärker, je mehr Zucker die Lösung enthält, so dass das Drehungsvermögen zur quantitativen Bestimmung ihres Zuckergehalts benutzt wird.

Mit concentrirter Schwefelsäure schwärzt sich der Rohrzucker; mit Kalk und Baryt bildet derselbe salzartige Verbindungen, in welchen er die Rolle einer Säure spielt; mit Kochsalz kann eine krystallisirbare Verbindung dargestellt werden. Durch Einwirkung verdünnter Säuren unter Mithülfe der Wärme verliert der Rohrzucker zuerst seine Krystallisationsfähigkeit und geht dann in Traubenzucker über. Durch stärkere Erhitzung verliert der krystallisirte Rohrzucker 3 Mol. Wasser und bildet den Caramel ($C^{12}H^{8}O^{8}$), eine braun gefärbte, nicht mehr süss, sondern bitterlich schmeckende Substanz. Beim Erhitzen des Rohrzuckers mit Salpetersäure bildet sich hauptsächlich Oxalsäure. Behandelt man Zucker mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure

in niederer Temperatur, so entsteht Nitrozucker ($C^{12}\begin{matrix}H^8\\2NO^4\end{matrix}O^{10}$), welcher eine zähe, klebrige, weiche, beim Berühren mit einem glühenden Körper langsamer als die Schiessbaumwolle abbrennende Masse bildet.

b) Milchzucker ($C^{12}H^{10}O^{10} + 2HO$). Diese Zuckerart findet sich nur in der Milch der Säugethiere; sie krystallisirt in rhombischen Säulen, ist hart, knirscht zwischen den Zähnen, ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und zeigt einen schwachen, kaum süssen Geschmack. Die Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Durch die Einwirkung von verdünnten Säuren geht der Milchzucker in Traubenzucker über; mit Salpetersäure bildet sich aus dem Milchzucker eine eigenthümliche Säure, die Schleimsäure, und beim Sauerwerden der Milch entsteht unter dem Einfluss des faulenden Käsestoffs Milchsäure.

c) Traubenzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$) (Krümelzucker, Stärkezucker, Harnzucker). Diese Zuckerart kommt in den meisten süssen Früchten vor, so namentlich im Traubensaft; auch besteht der feste Theil des Honigs aus demselben, desgleichen ist er in der Leber und im Blut enthalten und tritt in einer eigenthümlichen Krankheit, der zuckerigen Harnruhr, in bedeutender Menge im Harne auf. Der Traubenzucker entsteht aus den übrigen Zuckerarten, der Cellulose und den Stärkemehlarten.

Der Traubenzucker bildet mit 2 Mol. Wasser eine undeutlich krystallisirte Masse ($C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$) (daher der Name: Krümelzucker), ist in Wasser schwerer löslich und schmeckt deshalb auch weniger süss als der Rohrzucker; mit concentrirter Schwefelsäure bräunt er sich nicht, wohl aber augenblicklich mit concentrirter Kalilauge. Seine Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Mit Kochsalz bildet der Traubenzucker eine schön krystallisirbare Verbindung. Diese Zuckerart ist die einzige direkt gährungsfähige. Längere Zeit erhitzt, verliert der Traubenzucker sein Krystallisationswasser und wird zu

d) Fruchtzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$) (Schleimzucker, *Glucose*). Diese Zuckerart ist nicht krystallisationsfähig, kommt aber häufig neben dem Traubenzucker vor, bildet den flüssigen Theil des Honigs und dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links.

Bei diesen Zuckerarten mögen noch zwei Substanzen Erwähnung finden, welche mit dem Namen Zucker bezeichnet werden, obgleich sie weder die Zusammensetzung des Zuckers, noch die Fähigkeit besitzen, in Traubenzucker überzugehen und somit indirekt gährungsfähig zu sein.

Mannazucker ($C^6 H^7 O^6$) (Mannit). Dieser findet sich in dem Saft verschiedener Lärchen- und Eschenarten, ferner in den Schwämmen und gewissen Seepflanzen. Er wird durch Auskochen der Manna (der erhärtete Saft der Manna-Esche, welcher in Sicilien und Calabrien gesammelt wird) mit Weingeist und Krystallisation in Form von Blättchen oder Nadeln erhalten. Die Lösung des Mannits besitzt einen schwach süssen Geschmack und lenkt den polarisirten Lichtstrahl nicht ab.

Das Manna des alten Testaments enthält kein Mannit, sondern ist der Saft von Tamarixarten, welcher durch den Einstich eines kleinen Insekts ausfliesst, erhärtet und in grossen Quantitäten in den Schluchten des Sinai gefunden wird.

Durch die Einwirkung concentrirter Salpetersäure oder eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich der

Nitromannit ($C^6 \begin{matrix} H^4 \\ 3\,N\,O^4 \end{matrix} O^6 + 6\,H\,O$), eine Substanz, welche durch einen stärkeren Hammerschlag heftig explodirt und daher als Ersatzmittel für die knallsauren Metallpräparate zum Füllen der Zündhütchen vorgeschlagen wurde. Er unterscheidet sich von den bisher angeführten Nitro-Verbindungen durch seine Krystallisationsfähigkeit.

Süssholzzucker ($C^{36} H^{24} O^{14}$) *(Glycyrrhizin)*. Kommt in der Wurzel des Süssholzes *(Glycyrrhiza glabra)* vor, bildet ein bräunlichgelbes, amorphes, in Wasser und Weingeist leicht lösliches, eigenthümlich süss schmeckendes Pulver. Das Glycyrrhizin ist nicht gährungsfähig und ohne Wirkung auf das polarisirte Licht.

Gummiarten und Pflanzenschleim,

$C^{12} H^{10} O^{10}$.

Unter Gummi versteht man in den Pflanzen vorkommende, in reinem Zustande durchsichtige, gewöhnlich aber nur durchschei-

nende, farblose oder gelb bis braun gefärbte, amorphe Massen von glasigem muscheligem Bruch, welche in Wasser löslich sind und deren Lösung eine schleimige, mehr oder weniger dickflüssige Beschaffenheit zeigt, in welcher fein vertheilte Körper lange suspendirt bleiben. Die Lösung hat einen faden Geschmack und lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links. In Weingeist sind die Gummiarten unlöslich. Bei Gegenwart von Salzen, namentlich des Kalks, lösen sich die Gummiarten in Wasser nicht, sondern quellen nur zu gelatinösen Massen auf und stellen in dieser Form den sogenannten Pflanzenschleim dar.

Je nach dem Vorkommen in verschiedenen Pflanzen unterscheidet man den arabischen Gummi (Arabin), den Pflaum- und Kirschgummi (Cerasin), den Traganth- und Bassora-Gummi etc.

Auch beim Einweichen der Quittenkerne, des Leinsamens, der Althäawurzel etc. in Wasser erhält man einen gummihaltigen Pflanzenschleim.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure gehen die Gummiarten in Traubenzucker über; bei der Einwirkung der Salpetersäure bildet sich Oxalsäure (wie bei den Stärkemehlarten und dem Rohr-, Trauben- und Schleimzucker), aber zugleich auch Schleimsäure (wie beim Milchzucker).

Dextrin,

$C^{12}H^{10}O^{10}$. (Stärkegummi, Röstgummi; *Leiokom.*)

Dieser Körper, welcher mit den Gummiarten die Unlöslichkeit in Weingeist, die Klebrigkeit der Lösung in Wasser gemeinschaftlich hat, entsteht durch die Einwirkung der Diastase auf das Stärkemehl; daher auch beim Keimungsakt der Samen, weil durch diesen Diastase gebildet und Stärkemehl in demselben vorhanden ist. Ebenso bildet sich dasselbe durch die Einwirkung stärkerer verdünnter Säuren auf Cellulose und Stärkemehl, auch beim Rösten des letzteren.

Die Lösung des Dextrins dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und verdankt dieser Eigenschaft seinen Namen. Durch die weiter gehende Einwirkung der Diastase oder Säuren bildet sich aus dem Dextrin Traubenzucker. Durch Oxydation mittelst Salpetersäure entsteht aus dem Dextrin Oxalsäure.

b) *Gallertartige Körper.*

Pektin, Pflanzengallerte.

Diese Verbindungen finden sich in sehr grosser Verbreitung, und zwar ausschliesslich in der Pflanzenwelt, besonders in dem Fleische der Obstarten, in den Rüben etc. Sie sind sämmtlich nicht krystallisirbar und bilden mit Wasser, namentlich unter Zusatz von Zucker gekocht, eine Gallerte. Von den Kohlenhydraten unterscheiden sie sich,

1) indem sie mehr Sauerstoff- als Wasserstoffatome enthalten. Ihre allgemeine Formel ist $C^8 H^5 O^7$ oder deren Mehrfaches, verbunden mit einer verschiedenen Anzahl von Wassermolecülen.

2) Beim Reifen der Früchte erleidet der ursprünglich vorhandene gallertartige Körper eine Reihe von Veränderungen, indem die neu auftretenden weicher, in Wasser löslicher werden und die Endglieder derselben aus der Reihe der indifferenten Verbindungen austreten und entschiedene Säuren sind.

3) Dextrin und Zucker entstehen aus den gallertartigen Körpern nicht.

4) Sie besitzen kein Drehungsvermögen für das polarisirte Licht.

5) Mit Salpetersäure bilden sie Oxalsäure, aber keine Schleimsäure; auch ist keine nitrirte Verbindung derselben bekannt.

B. Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen.

a) *Eiweissartige Verbindungen.*

Im Pflanzen- und Thierreiche finden sich organische Molecüle, welche etwa 15 % Stickstoff und 1 — 1½ % Schwefel enthalten und folgende gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen:

1) eine sehr complicirte Zusammensetzung, so zwar, dass nach einer Annahme das Eiweissmolecül sogar aus $C^{360} H^{200} N^{40} O^{100} S^2$ bestünde, somit nicht weniger als 702 Atome enthielte.

2) Sie sind im höchsten Grade zersetzbar und gehen, sobald

sie aus dem lebenden pflanzlichen oder thierischen Organismus abgeschieden sind, sehr schnell in Verwesung und Fäulniss über.

3) In concentrirter Phosphor- und Essigsäure sind sie löslich.

4) Sie sind nicht krystallisirbar.

5) Mit concentrirter Salzsäure an der Luft erwärmt, färben sich dieselben violettblau.

6) Mit Salpetersäure behandelt, werden sie gelb gefärbt.

7) Mit den Lösungen der ätzenden fixen Alkalien erhält man Lösungen, aus welchen beim Zusatz von Säuren ein weisslicher Körper gefällt wird, welcher seiner Zeit „Proteïn" genannt wurde, und von dem man annahm, dass er sich gleich einem organischen zusammengesetzten Radikal verhielte und, mit verschiedenen Mengen von Schwefel in Verbindung tretend, die verschiedenen eiweissartigen Verbindungen oder Proteïnkörper bilde. Bei der Einwirkung der Alkalien auf diese eiweissartigen Körper werden diese zersetzt, indem sich unter andern Verbindungen immer Schwefelkalium bildet.

8) Diese eiweissartigen Verbindungen sind die wahren Nahrungsmittel der Thierwelt.

9) Nur die Pflanzenwelt bildet die eiweissartigen Molecüle; die im Thierreiche sich findenden stammen direkt oder indirekt aus dem Pflanzenreiche.

10) Mit gewissen Metallsalzen, namentlich mit Sublimat, desgleichen mit einigen durch die trockene Destillation des Holzes sich bildenden Körpern entstehen Verbindungen, welche in Wasser unlöslich sind und die Fähigkeit, zu verwesen oder zu faulen, verloren haben.

Die Proteïnkörper finden sich theils gelöst, theils in unlöslicher Form abgelagert in den Pflanzen und Thieren vor. Diese Verbindungen stehen in engerer Beziehung zu den mit ihnen vorkommenden phosphorsauren Salzen.

Es können je nach Löslichkeit und dem allgemeinen Verhalten vier Formen der eiweissartigen Verbindungen angenommen werden:

1) Das Eiweiss *(Albumin)*. Zerreibt man das Eiweiss der Vogeleier mit etwas Wasser und filtrirt, so zeigt die etwas opalisirende Flüssigkeit folgende Reactionen:

a) Mittelst vorsichtigen Abdampfens bei einer Temperatur, welche 50° nicht erreicht, erhält man dasselbe als eine schwach

gelblich gefärbte, durchscheinende, leicht pulverisirbare, in Wasser wiederum vollkommen lösliche Masse.

b) Durch Erhitzen gerinnt das Eiweiss bei 75° und zwar in Flocken; das geronnene Eiweiss ist in Wasser nicht mehr löslich.

c) In den Lösungen des Eiweisses bildet Alkohol eine Fällung, ebenso die Mineralsäuren, mit Ausnahme der Phosphorsäure, sowie die meisten Metallsalze, namentlich Sublimat, welcher selbst in grösster Verdünnung noch eine Trübung bewirkt.

Wenn das Blut den thierischen Körper verlassen hat, tritt eine Scheidung desselben in den Blutkuchen und Blutwasser *(Serum)* ein; da sich in letzterem Albumin gelöst befindet, so zeigt es die oben angegebenen Reactionen des Eiweisses.

Das Eiweiss findet sich im thierischen Organismus in allen zur Ernährung dienenden Flüssigkeiten, fehlt dagegen im gesunden Zustande in allen Excreten, tritt aber in gewissen Krankheiten in diesen auf; so findet sich das Eiweiss in der Flüssigkeit bei Wassersuchten, im Harne etc. Das lösliche Eiweiss kommt auch in allen Pflanzensäften vor, weshalb sich dieselben beim Kochen trüben und ein weisses Gerinnsel von geronnenem Eiweiss abscheiden. Dasselbe Eiweiss findet sich mit einem andern Proteïnkörper gemengt in den Pflanzen in unlöslicher Form abgelagert und wird mit dem Namen Pflanzenfibrin unterschieden. Bindet man einen Teig von Waizen-, Roggen- etc. Mehl in ein Tuch und knetet denselben unter Wasser, so läuft dieses, durch das Stärkemehl milchig getrübt, ab, in dem Wasser löst sich das vorhandene lösliche Eiweiss auf, während in dem Tuche die Zellen und eine klebrige zähe Substanz, der Kleber, zurückbleiben. Kocht man diesen mit Weingeist aus, so bleibt das unlösliche Albumin zurück und im Weingeist löst sich

2) der Pflanzenleim *(Gliadin)*. Beim Verdunsten des Weingeistes erhält man diese Substanz in Form einer durchsichtigen, gelblich gefärbten, gummiartigen, schwer pulverisirbaren, in Wasser nicht löslichen Masse. Dieser Proteïnkörper ertheilt dem Brodteig die nothwendige eigenthümliche Beschaffenheit, wie überhaupt der Kleber (das Gemenge von geronnenem Eiweiss und Pflanzenleim) sowohl für die Nahrhaftigkeit des Brodes, als auch für den Process der Brodbereitung von Wichtigkeit ist.

Ein dem Pflanzenleim analoger Proteïnkörper findet sich in den thierischen Organismen nicht.

3) Der Käsestoff *(Caseïn)*. Er kommt in der Milch der Thiere vor, gerinnt beim Erwärmen nicht in Form von Flocken wie das Eiweiss, sondern bildet Häute. Diese kann man beim Erwärmen von Milch, namentlich von wässeriger, deutlich sehen.

Durch die Säuren wird das Caseïn gefällt; desgleichen wird dasselbe durch die Schleimhaut des Labmagens des Kalbes zum Gerinnen gebracht (Käsebildung). Das Sauerwerden der Milch beruht auf der Bildung der Milchsäure aus dem Milchzucker und das damit verbundene Gerinnen auf der Einwirkung der Milchsäure auf das Caseïn.

In der Pflanzenwelt findet sich namentlich in der Familie der Leguminosen (Erbsen, Bohnen, Linsen etc.) ein Proteïnkörper, welcher dem Thiercaseïn sehr ähnlich sich verhält und deshalb Pflanzencaseïn oder Legumin genannt wurde. Behandelt man z. B. zerquetschte Erbsen mit lauwarmem Wasser, so erhält man eine durch das suspendirte Stärkemehl trübe Flüssigkeit, welche sich beim Stehen, obgleich nie vollkommen, klärt, worin sich das Legumin befindet, welches die bereits oben angegebenen Reactionen des Thiercaseïns zeigt.

4) Fibrin (Blutfaserstoff). Beim Blute wurde oben angeführt, dass ausserhalb des Körpers sehr bald eine Scheidung desselben in Serum und Blutkuchen eintrete; letzterer besteht aus ausgeschiedenem Fibrin, welches aber die rothgefärbten Blutkügelchen einschliesst. Schlägt man frisch gelassenes Blut mit einem hölzernen Stäbchen, so scheidet sich das Fibrin in Form einer faserigen Masse aus. Diese Art der Ausscheidung und sein Unlöslichwerden, ohne dass Wärme oder ein Reagens einwirkte, charakterisirt diesen Proteïnkörper, für welchen ein analoger Vertreter in der Pflanzenwelt nicht existirt.

Die Muskeln bestehen hauptsächlich aus diesem Fibrin.

Die Proteïnkörper sind, wie oben bemerkt wurde, sehr leicht zersetzbare Molecüle und bewirken durch ihre Zersetzung gleichfalls Spaltungen in Körpern, welche sich mit ihnen in Berührung befinden, und so sind sie die Veranlasser der Verwesung und der Fäulniss.

Drei Proteïnkörper müssen hierbei noch erwähnt werden, indem sie eine eigenthümliche Wirkung auf gewisse Molecüle zeigen und in dieser Wirkungsweise durch keinen andern Proteïnkörper ersetzt werden können. Diese sind:

1) die Diastase, deren schon beim Stärkemehl Erwähnung geschah (siehe S. 247). Dieser merkwürdige Körper bildet sich beim Keimprocesse der Samen aus den in denselben vorhandenen Proteïnkörpern und zeichnet sich durch sein Verhalten gegen das Stärkemehl aus, indem er nämlich den Uebergang desselben in Dextrin und Traubenzucker, somit Bildung zweier in Wasser löslichen Kohlenhydrate aus einem darin unlöslichen bewirkt. So bilden sich im keimenden Samenkorn die Zellen der ersten Keime auf Kosten des vorhandenen Stärkemehls, welches durch die Einwirkung der entstandenen Diastase obengenannte Veränderung erlitten hatte. Desgleichen wird beim Malzen des Getreides Diastase gebildet, welche beim nachherigen Einmaischen die Bildung von Dextrin und Traubenzucker bewirkt, und im letzteren ein der weingeistigen Gährung fähiger Körper erzeugt wird.

2) Das Synaptas oder Emulsin. Dieser Proteïnkörper kommt nur in den süssen und bittern Mandeln vor und charakterisirt sich durch seine Einwirkung auf einzelne organische Verbindungen, so namentlich auf das in den bittern Mandeln enthaltene Amygdalin, ferner auf das Salicin etc.

3) Das Myrosin, welches in den Senfsamen sich findet und eine eigenthümliche Zersetzung der in dem schwarzen Senf sich findenden Myronsäure veranlasst.

Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungsmittel enthalten Stärkemehl und Proteïnkörper in folgenden Verhältnissen, wobei mit dem grösseren Proteïngehalte deren Nutritionswerth zunimmt.

	Stärkemehl	Proteïnkörper
1. Kartoffel	23 %	2 %
2. Buchwaizenmehl . . .	65 „	7 „
3. Reis	85 „	8 „
4. Roggenmehl	54—61 „	12—18 „
5. Einkorn	53—55 „	13 „
6. Waizenmehl	57—68 „	13—22 „
7. Maismehl	78 „	14 „
8. Mais	65—66 „	15 „

	Stärkemehl	Proteïnkörper
9. Gerste	38—42 %	15—17 %
10. Roggen	45—48 „	15—18 „
11. Hafer	36—40 „	15—18 „
12. Waizen	53—56 „	16—18 „
13. Bohnen	37—38 „	28—29 „
14. Erbsen		

b) *Leimgebende Verbindungen.*

Im Thierreiche weit verbreitet vorkommende Verbindungen, wie die Häute, Sehnen, Knorpel, Knochen, Horn etc., sind in Wasser unlöslich, durch fortgesetztes Kochen mit demselben aber lösen sie sich allmählig und bilden eine klebrige Masse, welche beim Erkalten gelatinirt oder zu einem gelblichweissen bis dunkelbraun gefärbten, durchsichtigen, spröden Körper erstarrt, der Leim genannt wird.

Die leimgebenden Gewebe finden sich nur im Thierreiche; der Leim selbst aber, welcher dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die leimgebenden Gewebe, und neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff auch immer etwas Schwefel enthält, kommt nirgends präformirt vor.

Je nachdem zur Leimdarstellung Knochen, Sehnen etc. oder sogenannte permanente Knorpel, d. h. solche, welche überhaupt nicht verknöchern, angewandt werden, erhält man zweierlei Arten von Leim von etwas abweichenden Eigenschaften. Der erstere wird Knochenleim (*Colla, Gluten,* Tischlerleim), der zweite Knorpelleim (*Chondrin*) genannt.

Die leimgebenden Gewebe bilden mit den Gerbsäuren (siehe S. 274) Leder; der Leim wird durch dieselben aus seinen Lösungen gefällt.

Ob der Leim, welcher sich in den menschlichen Nahrungsmitteln so häufig vorfindet, einen Nutritionswerth besitzt, und wie gross dieser ist, kann vorerst nicht entschieden werden; wohl aber ist gewiss, dass er für sich allein nicht nährend wirkt, und bedingungsweise nur dann, wenn er mit Proteïnkörpern genossen wird.

II. Aetherische (flüchtige) Oele.

Diese Verbindungen bilden flüchtige, brennbare, durch eigenthümlichen Geruch und brennenden gewürzhaften Geschmack ausgezeichnete Körper, welche sich hauptsächlich in der Pflanzenwelt, zurücktretend im Thierreiche, und einzelne sogar in der Mineralwelt vorfinden.

Einzelne Pflanzenfamilien zeichnen sich durch Reichhaltigkeit und Mannigfaltigkeit an ätherischen Oelen aus; der charakteristische Geruch so vieler Pflanzen ist von denselben abhängig.

Die flüchtigen Oele zeigen meistens einen höhern Siedpunkt als das Wasser; bei der Destillation mit demselben gehen sie aber, besonders wenn man den Siedpunkt des Wassers durch Zusatz von Kochsalz erhöht, mit den Wasserdämpfen über, und auf dieser Eigenschaft beruht die Gewinnung der Mehrzahl derselben. In Wasser sind sie kaum löslich, doch nimmt dieses den Geruch derselben an (ätherische oder destillirte Wasser); in Weingeist, Aether und fetten Oelen lösen sich dieselben. Die meisten sind im reinsten Zustande farblos, viele gelb, das Kamillenöl sogar blau.

Viele ätherische Oele scheiden sich beim Abkühlen in einen festen krystallinischen Theil (Stearopten) und einen flüssig bleibenden (Elaeopten); einzelne bilden nur eine bei gewöhnlicher Temperatur feste und krystallinische Masse (Kampherarten). Viele bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, andere enthalten auch Sauerstoff, einzelne sind schwefel- und auch stickstoffhaltig.

Die meisten aus den Pflanzen gewonnenen ätherischen Oele sind Gemenge und enthalten neben einem sauerstofffreien Oel, welches dann einen niedern Siedpunkt besitzt, ein sauerstoffhaltiges. Ihrem chemischen Charakter nach sind die meisten indifferente Körper, welche aber in naher Beziehung zu den Harzen und einzelne zu den organischen Säuren stehen; einige sind zusammengesetzte Aetherarten. An der Luft oxydiren sich die meisten und verharzen hierbei. Die Harze lösen sich in denselben, worauf ihre Anwendung zur Firnissbereitung sich gründet.

1) *Sauerstofffreie ätherische Oele.*

Einzelne ätherische Oele zeigen, bei sonst abweichenden Eigenschaften, dieselbe procentische Zusammensetzung; so wird eine Gruppe derselben, welcher die Formel $C^5 H^4$ (oder das Mehrfache derselben) ertheilt werden kann, und welche mit Chlorwasserstoffsäure zum Theil krystallisirbare Verbindungen bildet, mit dem Namen der Camphene bezeichnet. Zu diesen gehört das Citronen-, das Pomeranzen-, das Imperatoria-, das Wachholderbeer-, das Copaïvaöl etc., ferner auch das

Terpentinöl.

Dasselbe wird aus dem Terpentin (einem Gemenge von Terpentinöl und Harz, welches aus verschiedenen Pinusarten gewonnen wird) durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es bildet ein farbloses, dünnflüssiges, eigenthümlich riechendes, sehr brennbares Oel von 0,89 spec. Gew. und einem Siedpunkt von 160°. An der Luft verharzt es und nimmt von entstehender Ameisensäure eine saure Reaction an. Mit Alkohol, Aether, fetten Oelen, desgleichen mit concentrirter Essigsäure bildet dasselbe vollständige Lösungen. Es ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, Harze etc. Den polarisirten Lichtstrahl dreht es nach links (das demselben isomere Citronenöl dreht ihn nach rechts). Mit Wasser bildet das Terpentinöl ein schön krystallisirtes Hydrat, welches die Zusammensetzung $C^{20} H^{16} + 6 HO$ besitzt. Ein Gemenge von Terpentinöl und Alkohol wird unter dem Namen Leuchtspiritus als Leuchtmaterial verwendet. Das Camphin ist möglichst gereinigtes Terpentinöl.

Andere nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende ätherische Oele zeigen eine dem ölbildenden Gase ($C^4 H^4$) isomere Zusammensetzung; zu diesen gehört das

Steinöl
(Petroleum),

welches an einzelnen Orten, namentlich in Persien (Baku), China etc. dem Boden entquillt und offenbar das Produkt der Einwirkung unterirdischer Wärme auf bituminöse Schiefer ist.

Auch das Stearopten des Rosenöls gehört in diese Reihe und besitzt die Formel $C^{16} H^{16}$.

2) *Sauerstoffhaltige ätherische Oele.*

Von diesen wäre das Anis-, Fenchel- und Estragonöl, welche dieselbe Zusammensetzung zeigen ($C^{20}H^{12}O^2$), zu erwähnen; ferner das Elaeopten des Rosenöls, welchem die Rosen ihren Geruch verdanken, das Rauten-, das Kümmel- und das Kamillenöl.

Das Spiraeaöl,

$HO, C^{14}H^5O^3$.

Diese Verbindung von schwach saurem Charakter tritt in den Blüthen der *Spiraea ulmaria*, den Larven der *Chrysomela populi* auf. Es kann durch Oxydation aus dem Salicin dargestellt werden und wird daher auch salicylige Säure genannt. Durch Behandeln mit Kalihydrat oxydirt sich diese unter Entwickelung von Wasserstoff zu Salicylsäure ($HO, C^{14}H^5O^5$). Letztere findet sich mit dem basischen Oxyd Methyl (C^2H^3O) verbunden als salicylsaures Methyloxyd ebenfalls in einem ätherischen Oel, welches unter dem Namen Wintergreenöl jetzt im Handel vorkommt und von der *Gaultheria procumbens* stammt.

Das flüchtige Bittermandelöl,

$C^{14}H^6O^2$,

ist in den bittern Mandeln nicht fertig gebildet vorhanden, sondern bildet sich durch die Einwirkung des in denselben vorhandenen eiweissartigen Körpers, des Emulsins (siehe S. 256), auf das gleichfalls sich vorfindende Amygdalin (siehe S. 285); letzteres fehlt in den süssen Mandeln, deshalb liefern diese bei der Destillation mit Wasser kein flüchtiges Bittermandelöl. Mit letzterem gleichzeitig liefert das Amygdalin bei seiner Zersetzung Zucker und Blausäure und daher die Giftigkeit des rohen Bittermandelöls. Auch andere Pflanzen, wie der Kirschlorbeer, die Pfirsich- und Aprikosenkörner etc., geben bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltiges flüchtiges Bittermandelöl, gleichfalls von der Zersetzung von Amygdalin herrührend.

Hierher gehören auch:

der gewöhnliche oder japanische Kampher ($C^{20}H^{16}O^2$), welcher vom *Laurus camphora* stammt und auch im Rosmarin, Calicanthus, der Baldrianwurzel etc. sich vorfindet; ferner:

der Borneokampher ($C^{20}H^{18}O^2$) vom *Dryobalanops camphora* stammend; endlich:

das Cumarin ($C^{18}H^6O^4$). Dieses findet sich in den Tonkabohnen, im Waldmeister und verschiedenen Gräsern, welche sämmtlich ihren aromatischen Geruch diesem Körper verdanken.

3) *Schwefelhaltige ätherische Oele.*

Zu diesen gehört das Knoblauchöl (C^6H^5S), welches durch Destillation des Knoblauchs mit Wasser gewonnen wird. Der in dem Oel enthaltene Kohlenwasserstoff (C^6H^5) ist ein organisches Radikal, welches den Namen Allyl erhielt, dessen Sauerstoffverbindung, Allyloxyd (C^6H^5O), sich ebenfalls im rohen Knoblauchöl findet, und dessen Schwefelcyanverbindung das Senf- oder Meerrettigöl ist (C^6H^5, C^2NS^2). Dieses Oel findet sich im Meerrettig präformirt, bildet sich dagegen im schwarzen Senf erst durch die Einwirkung des vorhandenen eigenthümlichen eiweissartigen Körpers, des Myrosins (siehe S. 256), auf die gleichfalls vorhandene Myronsäure unter der Mitwirkung von Wasser und Wärme. Der weisse Senfsamen enthält gleichfalls das Myrosin, dagegen fehlt die Myronsäure; deshalb bildet sich bei der Destillation derselben mit Wasser kein flüchtiges Senföl. Es besteht also zwischen den beiden Arten von Senfsamen ein ähnliches Verhältniss wie zwischen süssen und bittern Mandeln.

III. Harze.

Unter der Bezeichnung „Harze“ versteht man mehr oder weniger harte, schmelzbare, durch Hitze sich zersetzende, mit russender Flamme brennende Körper, welche die Electrizität nicht leiten, durch Reiben aber electrisch werden, und sich im Pflanzen- und Mineralreiche, im letzteren als Produkte vorweltlicher Vegetationen, finden. Die Harze sind amorph (nur einzelne lassen sich unter Umständen krystallisiren) und haben einen muscheligen Bruch.

In Wasser sind sie unlöslich, theilweise löslich in Aether und Alkohol, löslich in ätherischen und fetten Oelen. Sie stehen in einer nahen Beziehung zu den ätherischen Oelen, indem sie durch Zersetzung derselben sich bilden, und der eigenthümliche Geruch, den einzelne derselben besitzen, verdanken sie noch einem Gehalte von ätherischem Oel.

Was den chemischen Charakter derselben betrifft, so sind einzelne indifferent; die meisten verhalten sich aber wie Säuren und bilden namentlich mit den Alkalien Verbindungen (Harzseifen). Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sind sie sämmtlich sauerstoffhaltig und stickstofffrei.

Man unterscheidet gewöhnlich Hart-, Weich- und Schleimharze. Unter dem Namen „Balsame" versteht man Gemenge von Harzen mit ätherischen Oelen; bei der Destillation derselben mit Wasser bleibt das Harz zurück und die ätherischen Oele destilliren mit den Wasserdämpfen ab.

Von den Hartharzen wären folgende anzuführen:

Das Fichtenharz ist ein Gemenge verschiedener Harze und bildet mit Terpentinöl gemengt das sogenannte Terpentin. Bei der Destillation mit Wasser geht letzteres über und es bleibt eine gelbliche, halb weiche Masse zurück, welche noch nach Terpentinöl riecht und den Namen: gekochter Terpentin *(Terebintina cocta)* führt. Wird dieser unter Wasserzusatz umgeschmolzen, wodurch das Terpentinöl vollends verjagt wird, so heisst das Produkt: weisses Pech. Geschieht das Umschmelzen ohne Wasserzusatz, so tritt eine theilweise Zersetzung ein, es werden neue Körper gebildet und das Produkt wird Colophonium oder, wenn die Zersetzung einen gewissen Grad erreicht hat, burgundisches Pech genannt. Das mit dem Namen Galipot bezeichnete Harz wird aus nordamerikanischem Terpentin gewonnen und stammt von der Weimuthskiefer. Das Fichtenharz dient zur Darstellung von Firnissen, Harzseifen, Leuchtgas etc.

Gummilack. Dieses Harz sickert durch den Einstich eines rothgefärbten Insekts, der Lackschildlaus *(Coccus laccae)*, aus verschiedenen in Ostindien wachsenden Pflanzen aus und kommt mit den Zweigen, an welchen es haftet, im Handel vor (Stocklack), oder von diesen abgesucht (Körnerlack), oder in dünnen Tafeln, welche durch Schmelzen und Pressen zwischen Pisangblättern er-

halten werden (Schellack). Die rothe Farbe rührt von Insekten her. Dieses Harz dient zur Darstellung von Firnissen und zur Siegellackfabrikation.

Copal. Von diesem von mehreren Arten der *Hymenaea* abstammenden Harz unterscheidet man im Handel mehrere Sorten, wie den ost- und westindischen und den afrikanischen (Kugelcopal). Er dient zur Firnissbereitung und zeigt je nach der Art seines Vorkommens verschiedene Auflöslichkeit im Terpentinöl und namentlich im Weingeist, indem einzelne Sorten leicht, andere erst nach vorhergegangenem Schmelzen sich lösen.

Dammarharz. Dieses zur Darstellung von farblosen Firnissen sehr geschätzte, von *Agathis coranthifolia* stammende Harz wird von den malayischen und moluccischen Inseln eingeführt, hat übrigens viel Aehnlichkeit mit einzelnen vorkommenden Stücken von Copal.

Zu erwähnen wären noch:

das Benzoëharz, welches von *Styrax benzoin* herrührt und neben dem Harz und einem ätherischen Oel Benzoësäure enthält.

Der Mastix, welcher von der *Pistacia lentiscus* stammt und zur Herstellung von Kitten und als Räucherungsmittel Anwendung findet.

Von den Harzen des Mineralreichs (fossilen Harzen) wären anzuführen:

der Bernstein *(Electrum, succinum)*. Derselbe wird im angeschwemmten Lande, namentlich in Ostpreussen, theils durch Graben gewonnen, theils aus der Ostsee gefischt, und stammt von vorweltlichen Nadelhölzern. Er schmilzt bei 250° und verbreitet dabei einen eigenthümlichen aromatischen Geruch. Bei der trockenen Destillation liefert er Bernsteinsäure, ein flüchtiges Oel (Bernsteinöl) und ein Harz, welches zur Firnissbereitung verwendet wird.

Der Asphalt (Erd- oder Judenpech). Dieser findet sich an manchen Orten, so namentlich schwimmend auf dem todten Meere.

Schleim- oder Gummiharze.

Gewisse Pflanzen liefern durch Einschnitte, welche in dieselben gemacht werden, trübe, dickliche, emulsionsartige Flüssig-

keiten, welche an der Luft zu verschieden gefärbten Massen eintrocknen. Diese enthalten ätherische (zum Theil schwefelhaltige) Oele, Harze, Fette, organische Säuren, Pflanzenschleim etc. und werden Schleim- oder Gummiharze genannt. Hierher gehören:

der Asant (der eingetrocknete Saft von *Ferula asa foetida*), welcher ein schwefelhaltiges, sehr übel riechendes, ätherisches Oel enthält; ferner:

das Gummigutt, welches der getrocknete gelbe Saft mehrerer Pflanzen, namentlich der *Hebradendron cambogioides*, ist. Dient als Wasserfarbe und zu gelben Firnissen. Auch die Myrrhe und der Weihrauch gehören hierher.

Der Schleimsaft einzelner Pflanzen enthält zwei eigenthümliche wichtige Körper, nämlich den Kautschuk und die Gutta-Percha.

Der Kautschuk,

$C^4 H^7$.

Dieser eigenthümliche Kohlenwasserstoff findet sich im Milchsaft vieler Pflanzen, so im Mohnsaft, in der *Lactuca*, *Cichorium* etc., in grösster Menge aber in dem Saft vieler unter den Tropen wachsenden Bäume, wie der *Siphonia*, *Ficus*, *Urceola*, *Artocarpus*, *Hippomane* etc. Der durch Einschnitt in diese Pflanzen gewonnene klebrige weissliche Saft, welcher sich beim Stehen in eine wässerige Flüssigkeit und in den Kautschuk scheidet, welcher wie ein Rahm auf der Flüssigkeit schwimmt, wird entweder in Flaschen verführt, oder in verschiedenen Lagen über Thonformen oder auf Bretter gestrichen und dann über freiem Feuer getrocknet, durch dessen Russ die Masse geschwärzt wird. Er kommt dann in Form von Flaschen, Platten etc. im Handel vor. Sobald sich der Kautschuk von der wässerigen Flüssigkeit geschieden hat, kann er nicht mehr in emulsionsartigen Zustand gebracht werden, eine Abscheidungsweise, welche mit der Ausscheidung des Blutfibrins aus dem Blut einige Aehnlichkeit hat. Der reine Kautschuk ist weiss, durchscheinend, sehr elastisch, wird aber in der Kälte steif, hart, aber nicht brüchig. Auf der frischen Schnittfläche haften zwei getrennte Stücke luftdicht an einander. In Weingeist ist derselbe unlöslich, quillt in Aether und Steinöl ausserordentlich auf, löst sich in

Schwefelkohlenstoff, Chloroform, in ätherischen Oelen, ferner in den öligen Flüssigkeiten, welche durch die trockene Destillation der Steinkohlen gewonnen werden, namentlich im Benzol (siehe dieses). Bei 200° schmilzt der Kautschuk, wird aber hierbei zersetzt und bildet eine klebrige weiche Masse, welche auch in der Kälte nicht erhärtet.

Der Kautschuk kann durch Behandeln mit geschmolzenem Schwefel oder mit einer Lösung von Schwefel in Chlorschwefel oder Schwefelkohlenstoff mit Schwefel verbunden werden (vulkanisirter Kautschuk). Dadurch erhöht sich seine Elastizität, welche sich auch bei niedereren Temperaturen erhält. Die Verbindung enthält gegen 10% Schwefel und ist in ätherischen Oelen, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Gutta-Percha.

Dieser merkwürdige Körper stammt aus dem Milchsafte von *Isonandra gutta*, eines zur Familie der Sapotaceen gehörigen in Ostindien wachsenden Baumes, welcher mitunter eine Höhe von 40—60′ bei 6′ Durchmesser erreicht. Die vorhandenen Höhlungen des weichen schwammigen Holzes sind mit Gutta-Percha gefüllt, welches durch Einschnitte oder durch Fällen und Abrinden der Bäume gewonnen wird. Die Gutta-Percha ist braun, in dünnen Schichten durchscheinend, bei gewöhnlicher Temperatur hart, steif, wenig elastisch; erweicht sich bei 50 bis 70° und wird formbar, wobei getrennte Stücke sich vereinigen lassen. Die Gutta-Percha löst sich in denselben Medien wie der Kautschuk, mit dem sie auch wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung besitzt.

IV. Farbstoffe.

Diese Verbindungen sind in der Pflanzenwelt in einer ausserordentlichen Mannigfaltigkeit verbreitet, doch kommen einzelne auch im Thierreich vor. Die meisten Farbstoffe, welche den Blüthen und Blättern ihre Farbe verleihen, sind nur in äusserst

kleinen Mengen vorhanden; gewisse Pflanzen und einzelne wenige Thiere (verschiedene Arten von Coccus) aber enthalten Verbindungen in grösserer Menge, welche theils für sich eine ausgezeichnete Farbe besitzen, theils durch eigenthümliche Zersetzungen eine solche annehmen, daher zum Färben benutzt und vorzugsweise Farbstoffe genannt werden.

Diejenigen Körper, welchen an und für sich keine ausgezeichnete Farbe zukommt, durch Einwirkung des Sauerstoffs, des Ammoniaks etc. aber eine derartige erhalten, nennt man Chromogene. Hierher gehören z. B. das Chromogen des Indigos, welches weiss, bei seiner Oxydation aber blau wird; desgleichen die Chromogene gewisser Flechtenarten, welche bei ihrer Fäulniss und der Einwirkung des Ammoniaks die Farbstoffe Lackmus, Persio etc. liefern. Viele Farbstoffe sind krystallisirbar, die meisten besitzen den Charakter einer schwachen Säure und bilden mit den Metalloxyden Salze.

Die in Wasser unlöslichen Verbindungen der Farbstoffe mit gewissen Metalloxyden, z. B. Thonerde, Zinnoxyd, namentlich auch mit einzelnen basischen Salzen, nennt man Lackfarben.

Gegen die Lösungsmittel zeigen die Farbstoffe ein verschiedenes Verhalten. Aus ihren Lösungen werden sie durch Kohle (namentlich thierische) gefällt. Dasselbe geschieht bei einzelnen durch die pflanzliche oder thierische Faser (Hanf, Flachs, Baumwolle, Wolle, Seide), und auf diesem Verhalten beruht das Färben der letzteren. Solche Farbstoffe, welche direkt auf der Faser haften, nennt man substantive. Bei den meisten aber bedarf es der Mitwirkung gewisser Metalloxyde oder basischer Salze, welche den Namen Beizmittel (Mordans) führen; solche Farbstoffe nennt man adjective.

Durch das Licht, desgleichen durch eine Temperatur von 180 — 200 ^{0} werden die Farbstoffe zersetzt; durch Sauerstoff und Chlor werden sie zerstört (gebleicht); dasselbe geschieht auch bei der Anwendung der schwefligen Säure, doch gehen gewisse Farbstoffe, z. B. die rothen Pflanzenfarben, Verbindungen mit derselben ein, welche farblos sind. Ein derartiges Bleichen beruht dann auf der Bildung dieser Verbindungen; die ursprüngliche Farbe kann in diesem Falle durch Verdrängung der schwefligen Säure durch eine stärkere Säure, z. B. Schwefelsäure, wieder

hergestellt werden. Viele Farbstoffe hingegen, besonders die gelben, werden durch die schweflige Säure wirklich zersetzt und sind somit nicht wieder herstellbar.

Von den Farbstoffen wären folgende anzuführen:

1) *Rothe Farbstoffe.*

Der Krapp (die Wurzel von *Rubia tinctorum*). Dieser verdankt seine färbende Kraft zweien in demselben enthaltenen krystallisirbaren Verbindungen: dem Alizarin und dem Purpurin. Das sogenannte Garancin ist mit Schwefelsäure behandelter Krapp, durch welche die Abscheidung der färbenden Körper bewirkt wird. Fernere rothe Pflanzenfarbstoffe sind:

Die Alkanna, der Saflor, das Blauholz (Campechenholz), das Fernambuk-, Brasilien- und Sandelholz.

Im Thierreiche vorkommende rothe Farbstoffe sind:

Die Cochenille. Diese ist das getrocknete Weibchen einer Schildlaus *(Coccus cacti)*, welche auf der Nepalpflanze *(Cactus opuntii)* lebt. Der aus derselben dargestellte Farbstoff heisst Carmin und die Verbindung desselben mit Thonerde Carminlack.

Das Blutroth *(Haematin)*, welchem das Blut seine Farbe verdankt, ist stickstoffhaltig und enthält Eisen ($C^{44}H^{22}N^{3}O^{6}Fe$).

2) *Gelbe Farbstoffe.*

Der Safran, die Curcuma, Quercitrone, das Gelbholz, die Gelbbeeren, das Orleans, der Wau.

3) *Der blaue Farbstoff*

ist am sparsamsten in der Natur vertreten, und keine Pflanze liefert ein fertig gebildetes blaues Farbmaterial. Die hier zu erwähnenden zwei Farbstoffe bilden sich erst durch die Zersetzung vorhandener Chromogene.

Der Indigo. Der Saft gewisser Pflanzen, welche hauptsächlich den Gattungen *Indigofera*, *Isatis* und *Nerium* angehören, enthält einen Körper gelöst, welcher Indigweiss genannt wird und welcher in Berührung mit dem Sauerstoff der Atmosphäre sich

zu einem blauen Körper, dem Indigblau, oxydirt, unter gleichzeitiger Bildung von 1 Mol. Wasser. Da der blaue Indigo in Wasser unlöslich ist, so schlägt er sich bei seiner Bildung als flockiger Körper aus dem Pflanzensaft nieder. (Indigweiss $C^{16}H^{6}NO^{2} + O$ = Indigblau $C^{16}H^{5}NO^{2} + HO$.)

Lackmus. Dieser blaue Farbstoff, welcher durch sauer reagirende Flüssigkeit geröthet wird, findet aus diesem Grunde in der praktischen Chemie als Reagens eine wichtige Anwendung. Er bildet sich, wenn man gewisse Flechtenarten, wie *Lecanora tartarea, Rocella tinctoria* etc., zu einem Brei zerdrückt, mit einer ammoniakhaltigen Flüssigkeit befeuchtet und der Einwirkung der Atmosphäre überlässt. Hierbei entsteht zunächst ein violetter Farbstoff, welcher unter dem Namen Orseille Anwendung findet, aber auch als Persio, Cudbear, Lackmus in Form einer Taigmasse, als Pulver etc. in den Handel kommt. Der Farbstoff des Lackmus ist in Wasser und Weingeist löslich, wird durch Säuren roth gefärbt und durch Alkalien dessen blaue Farbe wiederhergestellt.

4) *Grüne Farbstoffe.*

Der verbreitetste Farbstoff, welcher den Pflanzentheilen die grüne Farbe ertheilt, aber der Masse nach sich nur in sehr kleinen Quantitäten vorfindet, wurde Blattgrün (Chlorophyll) genannt. Dieses entsteht nur unter der Mitwirkung des Lichtes und steht in einer bestimmten Beziehung zur Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen, indem nur die grünen Pflanzentheile diese Eigenschaft besitzen. Seine Darstellung in vollkommen reinem Zustande ist noch nicht gelungen, er scheint aber stickstoffhaltig zu sein.

Bei den meisten Pflanzen wird dieser Farbstoff im Herbste gelb; dieses harzartige Umwandlungsprodukt heisst Xanthophyll; in einzelnen Pflanzen wird beim Welken das Chlorophyll in einen rothen Körper, das Erythrophyll, verwandelt.

Ferner liefern die reifen Beeren von *Rhamnus cathartica* einen grünen Farbstoff, welcher unter dem Namen „Saftgrün“ oder „Blasengrün“ Verwendung findet.

V. Organische Säuren.

Diese Verbindungen finden sich in der Pflanzen- und Thierwelt meistens an unorganische, zuweilen an organische Basen gebunden, einzelne aber auch in freiem Zustande vor.

Den unorganischen Säuren entsprechend, sind auch die organischen Hydrate, doch können aus den meisten derselben die sogenannten wasserfreien Säuren dargestellt werden, welche aber so wenig den Charakter einer Säure besitzen, als die wasserfreie Salpeter- oder Phosphorsäure.

Die organischen Säuren sind theils flüchtig, theils nicht flüchtig. Die letzteren liefern bei der Einwirkung eines gewissen Wärmegrades, bei welchem sie zersetzt werden, eigenthümliche flüchtige Säuren, welche Brenzsäuren heissen.

Die organischen Säuren sind theils stickstofffreie, und zu diesen gehören alle Pflanzensäuren, theils stickstoffhaltige, welche nur in der Thierwelt angetroffen werden, in welcher übrigens auch stickstofffreie Säuren vorkommen.

Was das Vorkommen der Pflanzensäuren betrifft, so finden sich einzelne sehr verbreitet, z. B. die Oxalsäure, welche vielleicht in keiner Pflanze fehlt und auch im Thierreiche auftritt, andere sind nur auf einzelne Pflanzenfamilien beschränkt, so die Chinasäure nur in den Chinarinden, die Mekonsäure nur im Opium etc.

Einzelne der im Thier- und Pflanzenreiche vorkommenden Säuren bilden sich auch durch Zersetzung anderer organischer Molecüle und können aus diesen künstlich dargestellt werden, so die Oxal-, Milch-, Bernsteinsäure etc.

Die am häufigsten vorkommenden Säuren werden oft mit dem Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens, welchem, wenn es nothwendig ist, noch ein zweiter angehängt wird, und darüber angebrachtem Minuszeichen (wegen der electro-negativen Natur der Säuren) bezeichnet, so bedeutet $\overline{O}$ Oxalsäure, $\overline{T}$ Weinsäure etc.

A. Stickstofffreie organische Säuren.

a) *Nicht flüchtige Säuren.*

Oxalsäure,

$(HO, C^2O^3)\ \overline{O}$. (Kleesäure, *Acidum oxalicum*),

findet sich in Verbindung mit Kali und Kalk im Pflanzenreiche, und zwar sehr verbreitet, in grösserer Menge besonders in den Rumex- und Oxalisarten (Sauerklee, daher ihr Name); ebenso in allen Flechten. Ferner kommt der oxalsaure Kalk im Harn vor und bildet in gewissen, doch selten vorkommenden Fällen Harnsteine (Maulbeersteine). Die Oxalsäure bildet sich aber auch häufig durch Oxydation anderer organischer Molecüle, z. B. der Kohlenhydrate, der Harnsäure etc., und so muss auch ihr Vorkommen als oxalsaures Eisenoxydul (Humboldit; diese Verbindung kommt aber auch in den Raseneisensteinen vor) erklärt werden.

Die Oxalsäure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser ($HO, \overline{O} + 2\,HO$), welche sie bei 100° verliert und dabei zu einem weissen Pulver zerfällt. Sie ist die stärkste organische Säure und charakterisirt sich durch ihre grosse Verwandtschaft zum Kalk, indem sie in den Lösungen aller Kalksalze, sogar in Gypslösungen, einen Niederschlag von in Wasser ganz unlöslichem oxalsaurem Kalk bewirkt.

Die Oxalsäure ist in Wasser und Weingeist löslich und wirkt giftig. Mit Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie ohne Schwärzung in gleiche Raumtheile Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und dient daher zur Darstellung des letzteren Gases (siehe S. 80). Goldsalze werden durch dieselbe reducirt ($AuO^3 + 3\,C^2O^3 = Au + 6\,CO^2$).

Das sogenannte Sauerkleesalz ist saures oxalsaures Kali ($KO, \overline{O} + HO, \overline{O} + 2\,HO$) und wird entweder aus dem Safte des Sauerklees *(Oxalis acetosella)* oder aus Oxalsäure und kohlensaurem Kali dargestellt.

Weinsäure,

$(HO, C^4H^2O^5)\ \overline{T}$. *(Acidum tartaricum).*

Sehr verbreitet in säuerlichen Früchten, z. B. Weinbeeren,

Tamarinden, Ananas etc. in Form von sauren Kali- und Kalksalzen.

Die Weinsäure kann in grossen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems erhalten werden, ist farb- und geruchlos, in Wasser und Weingeist leicht löslich; die Lösung besitzt einen stark sauren Geschmack und dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts.

Folgende Salze der Weinsäure wären anzuführen:

Saures weinsaures Kali (Weinstein) ($KO, \overline{T} + HO, \overline{T}$); findet sich im Traubensafte gelöst und scheidet sich bei der Gährung desselben in dem Maasse, als die Flüssigkeit reicher an Weingeist wird, in krystallinischen Rinden ab, welche durch den Farbstoff des Weins gefärbt und durch die abgeschiedene Hefe verunreinigt sind (roher Weinstein). Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird daraus der gereinigte Weinstein *(Cremor tartari)* dargestellt. Der Weinstein ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Weingeist ganz unlöslich.

Das weinsaure Kalinatron ($KO, \overline{T} + NaO, \overline{T} + 8HO$) (*Tartarus natronatus;* Seignette-Salz) zeichnet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit aus und bildet Krystalle des rhombischen Systems.

Weinsaures Kaliantimonoxyd ($KO, \overline{T} + Sb^2O^3, \overline{T} + HO$) (Brechweinstein, *Tartarus stibiatus* oder *emeticus*) bildet verwitternde Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind, in kleinen Dosen eingenommen ekel- und brechenerregend wirken nnd auf die Haut eingerieben, einen Ausschlag hervorrufen.

Traubensäure,

$\overline{U}$. *(Acidum uvicum)*,

kommt im Saft einzelner Trauben vor, und hat als Hydrat dieselbe Zusammensetzung wie die Weinsäure, krystallisirt aber mit 1 Mol. Krystallwasser ($HO, C^4H^2O^5 + HO$), welches sie aber bei 100° verliert und dabei verwittert. Die Krystallform ist die des sechsten Krystallsystems. Die Traubensäure bewirkt in einer Gypslösung die Fällung von traubensaurem Kalk.

Das traubensaure Natronammoniumoxyd (oder Kali)

krystallisirt zwar in derselben Form, wie das Seignette-Salz, die Krystalle zeigen aber eine unsymmetrische Fläche, welche bei den einen nach rechts, bei den andern nach links liegt. Die Lösung der ersteren dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, die der anderen nach links. Scheidet man die Säure aus diesen Salzen ab, so erhält man Weinsäuren, deren Krystalle zur Hälfte eine nach rechts, zur Hälfte eine nach links liegende unsymmetrische Krystallfläche zeigen, und deren Lösungen die eine rechts die andere links drehend ist; setzt man von der Lösung einer der beiden zu einer Gypslösung, so bildet sich keine Trübung, fügt man aber von der andern hinzu, so entsteht ein Niederschlag von traubensaurem Kalk.

Die Traubensäure besteht somit aus rechts und links drehender Weinsäure. Diese interessanten Verhältnisse wurden von *Pasteur* ermittelt und ähnliche Erscheinungen auch bei anderen Säuren, sowie bei einzelnen Alkaloïden nachgewiesen.

Citronensäure,

$(3\,HO,\ C^{12}H^5O^{11})\ \overline{Ci}$. *(Acidum citricum).*

Sie ist eine dreibasische Säure, welche je nach der bei ihrer Krystallisation angewandten Temperatur mit einer verschiedenen Anzahl von Krystallwassermolecülen krystallisiren kann, gewöhnlich mit zweien $(3\,HO,\ C^{12}H^5O^{11} + 2\,HO)$.

Sie findet sich in freiem Zustande in vielen sauren Früchten, den Citronen, Johannis-, Stachelbeeren etc. Die Citronensäure bildet grosse geruch- und farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystalle von angenehm saurem Geschmack. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt färbt sich die Masse langsam dunkler, schäumt stark und entwickelt Kohlenoxydgas, welches beim Anzünden an der Farbe seiner Flamme erkannt werden kann.

Aepfelsäure,

$(HO\,C^4H^2O^4)\ \overline{M}$. *(Acidum malicum).*

Die Aepfelsäure ist eine sehr weit verbreitete, in den meisten Früchten neben anderen Säuren vorkommende Säure; sie wurde zuerst aus den sauren Aepfeln dargestellt, am leichtesten und

reichlichsten erhält man dieselbe aber aus den unreifen Vogelbeeren *(Sorbus aucuparia)*.

Die Aepfelsäure bildet sich auch bei der Fäulniss des Asparagins (siehe S. 285).

Fumarsäure,

(HO, C^4HO^3),

kommt in der *Fumaria officinalis*, im isländischen Moos etc. vor und kann auch durch Erhitzen der Aepfelsäure künstlich dargestellt werden.

Aconitsäure,

(HO, C^4HO^3),

findet sich in *Aconitum Napellus* und wird auch wegen ihres Vorkommens in *Equisetum fluviatile* Equisetsäure genannt. Künstlich kann sie durch Erhitzen der Citronensäure erhalten werden.

Mekonsäure,

(HO, C^7HO^6),

kommt nur im Opium vor, bildet farblose, geruchlose, schwach sauer schmeckende Schuppen, deren Lösung die Eisenoxydsalze blutroth färbt.

Chinasäure,

$(HO, C^{14}H^{10}O^{10})$,

findet sich in den Chinarinden, theils an die vorhandenen Alkaloïde, theils an Kalk gebunden.

In den verschiedenen Flechtenarten kommen eigenthümliche Säuren vor, welche bei der Einwirkung der Luft, des Ammoniaks oder einer höheren Temperatur eigenthümliche Verbindungen geben, welche in naher Beziehung zu den aus diesen Flechten sich bildenden Farbstoffen stehen und Chromogene genannt werden. Hierher gehören: die Chrysophansäure (in der gelben Wandflechte, *Parmelia parietina*, desgleichen im Rhabarber), die Lecanorsäure (in den verschiedenen Gattungen von *Lecanora, Variolaria* etc.), die Usninsäure (in den Gattungen *Usnea, Evernia, Cladonia* etc.), die Gyrophorsäure (in der *Gyrophora*

pustulata und *Lecanora tartarea*), die Erythrinsäure (in der *Roccella tinctoria*).

Zu der Klasse der so eben betrachteten Säuren ist noch die folgende zu bringen:

Milchsäure,

($HO, C^6H^5O^5$) *(Acidum lacticum)*.

Diese findet sich in der Flüssigkeit der Muskeln und im Magensaft und bildet sich beim Sauerwerden der Milch aus dem Milckzucker, sowie durch eine besondere Art von Gährung aus zucker- und stärkemehlhaltigen Flüssigkeiten. Die Milchsäure ist eine farblose, geruchlose, sehr saure, syrupartige, nicht krystallisirbare, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit, welche beim Erwärmen zuerst ihr Hydratwasser abgibt und zu wasserfreier Milchsäure wird ($C^6H^5O^5$), bei 260° noch 1 Mol. Wasser verliert und das Molecül Lactid ($C^6H^4O^4$) bildet. Durch längere Berührung mit Wasser gehen beide wieder in Milchsäurehydrat über.

An die nicht flüchtigen stickstofffreien organischen Säuren schliessen sich an, die

Gerbsäuren oder Gerbstoffe.

Diese in der Pflanzenwelt sehr verbreiteten, in Wasser löslichen, unkrystallisirbaren Körper zeigen eine saure Reaction und einen eigenthümlichen herben, zusammenziehenden (adstringirenden) Geschmack, fällen eine Leimlösung und gelöste Proteïnkörper, bilden mit thierischer Haut das Leder und erzeugen in den Lösungen der Eisenoxydsalze blauschwarze oder grüne Fällungen. Sie zerfallen leicht in neue Säuren und Traubenzucker und werden deshalb auch wohl Glucoside genannt.

Nach dem Vorkommen in verschiedenen Pflanzen zeigen die Gerbstoffe gewisse Verschiedenheiten. Der am besten charakterisirte ist die

Galläpfelgerbsäure,

($C^{18}H^8O^{12}$).

Diese findet sich in den Galläpfeln (welche dadurch entstehen, dass die Gallwespe in die kleinen Zweige der *Quercus infectoria*

Einstiche macht und in diese ihre Eier legt), ferner im Sumach, in den chinesischen Galläpfeln etc. Die Galläpfelgerbsäure bildet eine gelbliche, geruchlose, stark adstringirend schmeckende, in Wasser leicht lösliche Substanz. Mit Eisenoxydsalzen bildet sie einen blauschwarzen, sehr fein vertheilten Niederschlag (Tinte).

Auf mehrfache Weise kann unter der Mitwirkung von Wasser die Spaltung dieser Säure bewirkt werden, und dann treten als Zersetzungsprodukte auf: Traubenzucker und Gallussäure ($C^{14}H^6O^{10}$),

$$\begin{array}{l} 3\text{ Mol. Gerbsäure} = C^{54}H^{24}O^{36} \\ 6\text{ „ Wasser} = H^6O^6 \\ \hline C^{54}H^{30}O^{42} \end{array} = \begin{array}{l} 3\text{ Mol. Gallussäure} = C^{42}H^{18}O^{30} \\ 1\text{ „ Traubenzucker} = C^{12}H^{12}O^{12} \\ \hline C^{54}H^{30}O^{42} \end{array}$$

Die Gallussäure ist eine krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Säure, welche Eisenoxydsalze blauschwarz fällt, aber mit Haut kein Leder bildet.

Die in der Eichenrinde enthaltene Gerbsäure liefert keine Gallussäure.

In den Chinarinden, im Catechu, im Kinogummi, ferner im Kaffee etc., kommen noch andere Arten von Gerbsäuren vor, welche Eisenoxydsalze grün fällen und bei ihrer Zersetzung neben Traubenzucker eigenthümliche Säuren liefern. Diese verhalten sich zu den ursprünglichen Gerbsäuren wie die Gallussäure zu der Eichengerbsäure; es sind dieses: das Chinaroth, die Catechusäure, das Kinoroth und die Viridinsäure.

b) *Flüchtige Säuren.*

Ameisensäure,

(HO, C^2HO^3) $\overline{F}o$. (Formylsäure).

Diese findet sich in den Ameisen und wohl auch in andern Insekten, deren Stich Brennen und Anschwellung bewirkt; auch soll sie in den Haaren der Brennnesseln vorkommen. Ausserdem bildet sie sich durch Oxydationsprocesse aus andern organischen Molecülen (z. B. des Terpentinöls, siehe S. 259) und kann aus diesen künstlich dargestellt werden. Besonders ist ihre Beziehung zum Holzgeist von Interesse, welche später besprochen werden soll. Die concentrirte Ameisensäure ist eine farblose, stark saure

Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch; sie siedet bei 99° und bewirkt, auf die Haut gebracht, Brennen und Bildung von Blasen. Mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxydgas ($HO, C^2HO^3 = 2\,HO + 2\,CO$). Die edlen Metalle werden durch dieselbe reducirt, indem sie selbst zu Kohlensäure oxydirt wird ($HO, C^2HO^3 + 2\,HgO = 2\,HO + 2\,CO^2 + 2\,Hg$).

Essigsäure,

($HO, C^4H^3O^3$) $\overline{A}$. *(Acidum aceticum).*

Diese Säure soll in Form ihrer Salze in einzelnen Pflanzensäften vorkommen; sehr leicht und häufig entsteht sie aber bei der Zersetzung anderer organischer Molecüle, z. B. durch Oxydation des Weingeists, trockene Destillation des Holzes etc. Die concentrirte Essigsäure bildet eine farblose, stark sauer riechende und schmeckende, ätzende Flüssigkeit, welche bei + 1° krystallisirt und bei 119° siedet.

Von den Salzen der Essigsäure sind zu erwähnen:

Essigsaures Natron; es kann in grossen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems erhalten werden ($NaO, \overline{A} + 6\,HO$).

Essigsaures Bleioxyd ($\dot{P}b, \overline{A}$) (Bleizucker, *Saccharum Saturni*). Das neutrale Salz bildet mit 3 Mol. Krystallwasser wasserhelle Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems, welche anfangs süsslich, dann widerlich metallisch schmecken.

Basisch essigsaures Bleioxyd ($\dot{P}b^2, \overline{A}$) (Bleiessig, *Extractum Saturni*); bildet eine weisse Salzmasse.

Ausser diesen können noch basischere Bleisalze der Essigsäure dargestellt werden.

Essigsaures Kupferoxyd. Krystallisirt mit 1 Mol. Wasser ($\dot{C}u, \overline{A} + HO$) in grün gefärbten Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems. An der Luft erwärmt, verbrennt dasselbe mit grüner Flamme.

Der Grünspan ist ein Gemenge verschiedener basisch essigsaurer Kupferoxyde ($\dot{C}u^2\overline{A}$, $\dot{C}u^3\overline{A}^2$, $\dot{C}u^3\overline{A}$).

Buttersäure,

($HO, C^8H^7O^3$).

Sie kommt in den Früchten des Johannisbrods, des Seifenbaums, in thierischen Absonderungen, z. B. im Schweisse, in der Flüssigkeit der Muskeln, zuweilen im Magensafte und Harne vor und ist Bestandtheil eines in der Butter enthaltenen Fettes *(Butyrin)*. Sie bildet sich durch Fäulniss des Zuckers, desgleichen gewisser Vegetabilien, wie Bohnen, Gurken, Kohl. (Die Säure des Sauerkrauts ist Milch- und Buttersäure.)

Die Buttersäure ist eine farblose, sehr saure, stark ranzig riechende, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit, welche bei 164° siedet.

Baldriansäure,

($HO, C^{10}H^9O^3$) (Valeriansäure).

Diese Säure kommt in der Baldrianwurzel *(Valeriana officinalis)* und in *Viburnum Opulus* vor und kann aus diesen durch Destillation gewonnen werden. Desgleichen findet sie sich im Fett des Delphins; ferner entsteht sie durch Fäulniss des Caseïns etc. und durch Oxydation des Kartoffelfuselöls. Sie bildet eine ölartige, saure, ätzende Flüssigkeit, welche bei 176° siedet.

Pelargonsäure,

($HO, C^{18}H^{17}O^3$).

Diese findet sich im Rosenkraut *(Pelargonium roseum)* und tritt auch als Zersetzungsprodukt der Fette mittelst Salpetersäure auf.

Bernsteinsäure,

($HO, C^4H^2O^3$) *(Acidum succinicum)*.

Kommt im Bernstein vor, entsteht durch Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure und bei der Gährung des äpfelsauren Kalks. Die Bernsteinsäure bildet mit 1 Mol. Wasser geruchlose Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems, welche bei 180° schmelzen und bei 235° in Blättchen sublimiren. An der Luft erhitzt, verbrennt die Bernsteinsäure mit russender Flamme.

Angelicasäure
($HO, C^{10}H^8O^4$).

Kommt in der Wurzel von *Angelica officinalis* und der *Sumbul* (Moschuswurzel) vor. Sie bildet farblose, bei 45° schmelzende Krystalle, welche bei 190° unzersetzt überdestilliren.

Benzoësäure
($HO, C^{14}H^5O^3$).

Findet sich in mehreren Harzen, besonders im Benzoëharz, und bildet sich durch Oxydation des Bittermandelöls ($C^{14}H^6O^2 + O^2 = HO, C^{14}H^5O^3$), ferner durch Zersetzung der Hippursäure (siehe S. 279). Erwärmt man Benzoëharz, so sublimirt die Säure und bildet dann farblose Nadeln oder Schuppen; aber auch aus Lösungen können ausgebildete Krystalle erhalten werden.

Die Benzoësäure ist geruchlos, schmilzt bei 120°, sublimirt bei 239°, ist sehr wenig löslich im kalten, löslicher im kochenden Wasser und Weingeist. An der Luft erhitzt, entzündet sich die Benzoësäure und brennt mit nicht russender Flamme.

Zimmtsäure
($HO, C^{18}H^7O^3$).

Findet sich im Zimmtöl, im Perubalsam, im flüssigen Storax. Sie bildet Krystalle, welche bei 137° schmelzen und bei 290° sublimiren; doch muss hierbei eine gewisse Vorsicht angewendet werden, wenn dieses ohne Zersetzung geschehen soll. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert sie Bittermandelöl.

B. Stickstoffhaltige organische Säuren.

Sie gehören sämmtlich dem thierischen Organismus an.

Hippursäure
($HO, C^{18}H^8NO^5$).

Ist Bestandtheil des Harns der Pflanzenfresser (zur Darstellung wird meistens Kuh- oder Pferdeharn benutzt); sie kommt aber auch im Menschenharne vor. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen, welche bei ihrer Zersetzung einen eigenthümlichen, kry-

stallisirbaren, sich auch aus dem Leim bildenden Körper: das Leimsüss (Leimzucker, *Glycocoll*), und Benzoësäure liefern; dieses ist die Ursache, warum im Harn der Grasfresser häufig nicht Hippur-, sondern diese Säure angetroffen wird.

1 Mol. Leimsüss	$C^4 H^4 N O^3$
1 „ Benzoësäure	$C^{14} H^5 O^3$
1 Mol. Hippursäurehydrat . .	$C^{18} H^9 N O^6$.

Harnsäure

($H O, C^5 H N^4 O^2$) *(Acidum uricum)*.

Findet sich im Harn der höheren Thiere, besonders in den Vogelexcrementen (Guano), im Harn der Amphibien (Schlangenexcremente), in den bei der Gicht in den Gelenken auftretenden Ablagerungen. Beim Erkalten des Harns scheidet sie sich oft als Bodensatz aus, besonders in fieberhaften Krankheiten. Die häufigst vorkommende Art von Harnsteinen besteht ebenfalls aus Harnsäure.

Die Harnsäure stellt eine blendendweisse, aus microskopischen Krystallen bestehende, geruch- und geschmacklose Masse dar, welche in Wasser sehr schwer löslich ist.

Obgleich die Harnsäure eine verhältnissmässig einfache Zusammensetzung besitzt, so zeichnet sie sich doch durch die Mannigfaltigkeit ihrer Zersetzungsprodukte aus, welche bei der Einwirkung verschiedener Agentien auf dieselbe sich bilden. Hier soll nur des Murexids (purpursaures Ammoniak) Erwähnung geschehen, weil auf der Bildung dieses Körpers die Erkennung der Harnsäure beruht. Setzt man nämlich etwas Salpetersäure zu Harnsäure, dampft vorsichtig ab, bis die Masse eine zwiebelrothe Farbe angenommen hat, und fügt dann ein Tropfen Ammoniak hinzu, so färbt sich dieselbe prachtvoll purpurroth durch die Bildung des Murexids, welches aber auch in metallglänzenden Krystallen von der Farbe der Flügeldecken des Goldkäfers erhalten werden kann.

Inosinsäure

($H O, C^{10} H^6 N^2 O^{10}$).

Kommt in der Muskelflüssigkeit vieler Thiere, besonders der Vögel vor; sie ist unkrystallisirbar und schmeckt der Fleischbrühe sehr ähnlich.

In der Galle der meisten Thiere finden sich neben dem Farbstoff, den Fetten etc. die Natronsalze zweier Säuren, nämlich der Glycocholsäure ($HO, C^{52}H^{42}NO^{11}$) und der Taurocholsäure ($HO, C^{52}H^{46}NS^2O^{15}$). Die erstere liefert bei ihrer Zersetzung Glycocoll (wie die Hippursäure) und Cholsäure. Die Taurocholsäure zeichnet sich durch ihren Schwefelgehalt und ferner dadurch aus, dass bei ihrer Zersetzung neben Cholsäure das Taurin ($C^4H^7NS^2O^6$) auftritt, welches in grossen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems erhalten werden kann.

VI. Organische Basen.

Unter dieser Bezeichnung versteht man stickstoffhaltige, meist krystallisirbare Verbindungen, welche basische Eigenschaften besitzen und sich den Säuren gegenüber vollkommen wie das Ammoniak verhalten, d. h. sie verbinden sich mit den Wasserstoffsäuren direkt und ebenso mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren. Die chlorwasserstoffsauren Verbindungen bilden ferner mit Chlorplatin meist krystallisirbare Körper gleich dem Platinsalmiak (siehe S. 217).

Die natürlich vorkommenden organischen Basen gehören besonders den Pflanzen an, aus diesem Grunde heissen diese Pflanzenalkaloïde; doch finden sich einzelne auch im thierischen Organismus.

Die Pflanzenalkaloïde sind sämmtlich stickstoff- und mit Ausnahme von Nicotin und Coniin auch sauerstoffhaltig. Diese beiden Körper sind flüssig und flüchtig; das Caffeïn, Atropin können sublimirt werden. In den Pflanzen finden sich die Alkaloïde in Form von Salzen, meist mit organischen Säuren verbunden.

Viele Alkaloïde äussern eine entschiedene Wirkung auf den thierischen Organismus, und die arzneiliche Kraft vieler Pflanzen und Pflanzentheile ist von ihrem Gehalte an Alkaloïden abhängig. Manche Pflanzenfamilien zeichnen sich durch die Reichhaltigkeit und Mannigfaltigkeit der darin vorkommenden Alkaloïde aus.

Kein Alkaloïd und keine im thierischen Organismus vorkommende basische Verbindung (mit Ausnahme des Harnstoffs) konnte bis jetzt künstlich dargestellt werden, wohl aber eine grosse Reihe flüchtiger sauerstofffreier Basen, von welchen später noch die Rede sein soll.

A. Organische Basen der Pflanzenwelt.

a) *Sauerstofffreie flüchtige Alkaloïde.*

Nicotin ($C^{10}H^{7}N$). Dieses kommt im Tabak an organische Säuren gebunden vor. Es bildet ein farbloses, an der Luft sich bräunendes Oel, welches den Geruch und den Geschmack des Tabaks besitzt und ein heftiges Gift ist. Dasselbe ist auch im Tabaksrauch und Tabakssaft enthalten.

Coniin ($C^{17}H^{17}N$) kommt im Schierling *(Conium maculatum)* vor, bildet eine ölige, farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch und grosser Giftigkeit.

b) *Sauerstoffhaltige Alkaloïde.*

Alkaloïde des Opiums.

Das Opium ist der eingetrocknete Saft der grünen Samenkapsel von *Papaver somniferum* und zeichnet sich durch Reichhaltigkeit an Alkaloïden aus. Als solche sind zu nennen:

das Morphin ($C^{34}H^{19}NO^{6}$), welches in farblosen, kleinen, in Wasser wenig löslichen Krystallen erhalten werden kann und einen schwachen Geschmack besitzt. Mit den Säuren bildet dasselbe meist krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze.

Das Opium verdankt hauptsächlich seinem Gehalte an Morphin seine narkotische Wirkung. Es war das erste Alkaloïd, welches (1804 durch *Sertürner*) entdeckt und an welchem die basische Natur dieser Classe von Körpern erkannt wurde.

Das Codeïn ($C^{36}H^{21}NO^{6}$), somit nur durch $C^{2}H^{2}$ vom Morphin unterschieden.

Fernere im Opium enthaltene Alkaloïde sind: das Thebaïn, Narceïn, Pseudomorphin, Papaverin und Opianin.

Alkaloïde der Strychnosarten.

In diesen Pflanzen, namentlich in den Krähaugen (Früchte von *Strychnos nux vomica*), den Ignatiusbohnen etc., ferner dem eingedickten Saft gewisser Strychnosarten, welchen die Eingeborenen des ostindischen Archipels zum Vergiften ihrer Pfeile gebrauchen und welcher Upas- oder Woorara-Gift genannt wird, finden sich zwei Alkaloïde, welche sich durch Giftigkeit und namentlich durch die Art und Weise ihrer Wirkung auf das Rückenmark auszeichnen, nämlich: das Strychnin ($C^{42}H^{22}N^2O^4$) und das Brucin ($C^{46}H^{26}N^2O^8$); beide stehen sich in ihrer Zusammensetzung sehr nahe, indem das Brucin $C^4H^4O^4$ mehr enthält als das Strychnin.

Alkaloïde der Chinarinde.

In den verschiedenen Chinarinden finden sich vier neuerdings von *Pasteur* näher untersuchte sehr werthvolle Alkaloïde, welche als fieberwidrige Arzneimittel grosse Anwendung finden, nämlich:

1) Chinin:

Diese schwierig krystallisirt zu erhaltende, am häufigsten verwendete Basis ist in Wasser schwer löslich, löslich in Weingeist und Aether, und besitzt einen sehr bittern Geschmack. Die neutralen Salze des Chinins sind in Wasser leicht löslich; die Lösung zeigt ein eigenthümliches Irisiren.

2) Das Chinidin.

Diese beiden Basen geben beim Erwärmen eine neue Base, das Chinicin.

3) Das Cinchonin,

welches leicht in grösseren, in Aether unlöslichen Krystallen erhalten werden kann.

4) Das Cinchonidin.

Auch aus diesen zwei letzteren bildet sich beim Erwärmen eine neue Base, das Cinchonicin.

Was die Zusammensetzung dieser Basen betrifft, kommt dem Cinchonin, dem Cinchonidin und dem aus beiden entstehenden Cinchonicin die Formel

$$C^{20}H^{12}NO$$

zu, dem Chinin, Chinidin und dem daraus sich bildenden Chinicin aber die Formel

$$C^{20}H^{12}NO^{2}.$$

Somit könnten die drei ersteren als niedrigere, die drei letzteren als höhere Oxyde desselben organischen Radikals betrachtet werden.

In gewissen Chinarinden kommt noch ein ferneres Alkaloïd vor, das Aricin ($C^{20}H^{12}NO^{3}$), welches alsdann das höchste Oxyd desselben Radikals wäre.

Merkwürdig ist auch das Verhalten der sechs obengenannten Alkaloïde gegen den polarisirten Lichtstrahl: das Chinin und Cinchonin lenken stark nach rechts ab; das Chinidin und Cinchonidin stark nach links; das Chinicin und Cinchonicin sehr schwach nach rechts.

Das bisher unter dem Namen Chinidin beschriebene Alkaloïd ist ein Gemenge von Chinidin und Cinchonidin, und das sogenannte Chinoïdin die durch Wärme und Licht aus den vorhandenen Basen sich bildenden Chinicin und Cinchonicin.

Von sonstigen Alkaloïden sind noch zu erwähnen:

Das Solanin ($C^{84}H^{68}NO^{28}$), welches in verschiedenen Solanumarten enthalten ist. Besonders merkwürdig ist das Auftreten dieses Alkaloïds in den Kartoffelkeimen, welche auch am zweckmässigsten zur Darstellung desselben verwendet werden. Es ist schwierig krystallisirbar, farblos, geruchlos, besitzt einen bittern ekelerregenden Geschmack und ist giftig.

Veratrin in den verschiedenen Veratrumarten, so im Sabadillsamen, im weissen Niesswurz etc., ist giftig und sein Staub bewirkt heftiges Niessen.

Atropin, auch Daturin genannt ($C^{34}H^{23}NO^{6}$), findet sich in der Tollkirsche *(Atropa Belladonna)* und dem Stechapfel *(Datura Stramonium)*, deren giftige Eigenschaften von diesem Körper herrühren. Dieses Alkaloïd, wie noch einige andere, zeichnen sich durch ihre Wirkung auf den Sehnerven aus, dessen Empfindlichkeit geschwächt und die Pupille dadurch erweitert wird.

Piperin ($C^{70}H^{37}N^{2}O^{10}$) kommt im Pfeffer vor, bildet farb-, geruch- und geschmacklose Krystalle; es hängt somit die Schärfe des Pfeffers nicht von demselben ab. Seine basischen Eigenschaften sind zurücktretend.

Caffeïn oder Theïn ($C^{16}H^{10}N^{2}O^{4}$) kommt im Caffee,

im chinesischen und Paraguay-Thee (die Blätter von *Ilex paraguayensis*, deren Aufguss in Südamerika statt des chinesischen Thees genossen wird) vor. Es ist bemerkenswerth, dass diese drei Pflanzen, welche als Nahrungsmittel eine so grosse Verwendung finden, das nämliche Alkaloïd enthalten. Auch ist dasselbe in einem in Brasilien gebrauchten Arzneimittel, der *Guarana* (von *Paullinia sorbilis* stammend) enthalten.

Das Caffeïn bildet farblose, glänzende, geruchlose Nadeln von unbedeutendem Geschmack, welche bei 180° schmelzen und dann sublimiren, und nur schwache basische Eigenschaften besitzen. Es vermehrt beim Genuss die Muskelthätigkeit des Herzens, welche sich bis zum Herzklopfen steigern kann.

Theobromin ($C^{14}H^8N^4O^4$), der charakteristische Bestandtheil der Cacaobohnen *(Theobroma Cacao)*, welcher somit auch in der Chocolade vorkommt, steht zum Caffeïn in naher Beziehung, von dem es sich nur durch den Kohlenwasserstoff (C^2H^2), welchen das Caffeïn mehr enthält, unterscheidet.

Hier soll noch dreier Körper Erwähnung geschehen, welche zwar stickstofffrei und keine Alkaloïde sind, aber eine entschiedene physiologische Wirkung äussern:

Antiarin ($C^{14}H^{10}O^5$). Dieses ist in dem eingedickten Safte enthalten, welcher unter dem Namen *Upas antiar* von den Eingeborenen des indischen Archipels als Pfeilgift verwendet wird. Es ist ein furchtbares Gift, welches, in den geringsten Mengen in eine Wunde gebracht, tödtlich wirkt.

Picrotoxin, auch Cocculin genannt ($C^{10}H^6O^4$), ist in den Kokkelskörnern (von *Menispermum Cocculus*) enthalten. Es besitzt einen bittern Geschmack und ist sehr giftig.

Santonin ($C^{13}H^{12}O^8$) stammt von einigen asiatischen Arten der *Artemisia* und ist das Wirksame des Wurmsamens.

B. Basische Verbindungen des Thierreichs.

Kreatinin ($C^8H^7N^3O^2$) findet sich in der Flüssigkeit der Muskeln, ferner im Harn, worin auch das

Kreatin ($C^8H^9N^3O^4$), welches aber keine basischen Eigenschaften besitzt, vorkommt.

Beide unterscheiden sich nur durch 2 Mol. Wasser, welche das Kreatinin mehr enthält, auch kann das eine in das andere übergeführt werden.

Guanin ($C^{10}H^{5}N^{5}O^{2}$) ist im *Guano* enthalten.

Harnstoff ($C^{2}H^{4}N^{2}O^{2}$). Er ist Bestandtheil des Harns der Säugethiere, bildet sich aber auch durch die Zersetzung der Harnsäure und kann künstlich dargestellt werden, indem er dieselbe Zusammensetzung wie das cyansaure Ammoniumoxyd besitzt.

Als Anhang zu diesem basischen Körper sollen noch einige im Pflanzenreich vorkommende indifferente, krystallisirbare Verbindungen besprochen werden:

a) *Stickstoffhaltige Verbindungen.*

Das Amygdalin ($C^{40}H^{27}NO^{22}$), welches in den bittern Mandeln, in den Körnern der Aprikosen, Pfirsiche, Kirschen etc., in den Blättern des Kirschlorbeers etc. vorkommt und kleine glänzende, weisse, krystallinische, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Schuppen bildet. Durch die Einwirkung von Emulsin (siehe S. 256) und unter Mitwirkung von 4 Mol. Wasser wird dasselbe zersetzt und flüchtiges Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker gebildet:

1 Mol. Bittermandelöl	. . . . . =	$C^{14}H^{6}O^{2}$
1 „ Blausäure	. . . . . =	$C^{2}HN$
2 „ Traubenzucker	. . . . . =	$C^{24}H^{24}O^{24}$
1 Mol. Amygdalin + 4 Mol. Wasser	=	$C^{40}H^{31}NO^{26}$

Das Asparagin ($C^{4}H^{4}NO^{3}$). Dieses findet sich in den Spargeln, Kartoffeln etc., namentlich aber in den Trieben der Leguminosen (besonders der Wicken), welche sich im Dunkeln gebildet haben. Es stellt grosse farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle von eigenthümlich ekelhaftem Geschmack dar, und steht in naher Beziehung zur Aepfel- und Bernsteinsäure. (Asparagin und 2 Mol. Wasser geben äpfelsaures Ammoniumoxyd: $C^{4}H^{4}NO^{3} + 2HO = NH^{4}O, C^{4}H^{2}O^{4}$.)

b) *Stickstofffreie Verbindungen.*

Die hier anzuführenden Verbindungen zeigen, nebst dem Amygdalin, die gemeinschaftliche Reaction, dass durch die Ein-

wirkung von Emulsin, aber auch verdünnter Säuren, ihre Molecüle gespalten werden, und neben eigenthümlichen Körpern auch Traubenzucker als Zersetzungsprodukt auftritt (man nennt sie daher auch Glucoside, wie die Gerbstoffe [siehe S. 274]):

Salicin ($C^{26}H^{18}O^{14}$). Dieses findet sich in den Weidenrinden, aber auch in dem Biebergeil *(Castoreum)* und in diesen offenbar von genossener Weidenrinde herstammend. Es bildet kleine weisse, in Wasser und Weingeist lösliche, krystallinische Schuppen, schmeckt sehr bitter und ist Ursache des bekannten bittern Geschmacks der Weidenrinden. Es wurde als Ersatzmittel für das Chinin vorgeschlagen, hat aber keine fieberwidrige Eigenschaften, doch wird dieses häufig damit verfälscht. Das Salicin färbt concentrirte Schwefelsäure dunkelroth, durch welche Reaction eine derartige Fälschung des Chinins erkannt werden kann. Bei der Einwirkung von Emulsin oder verdünnten Säuren zerfällt es in Traubenzucker und einen Saliretin genannten Körper:

$$\begin{array}{lll} 1 \text{ Mol. Saliretin} & . \; . = & C^{14}H^{6}O^{2} \text{ und} \\ 1 \text{ „ Traubenzucker} & = & C^{12}H^{12}O^{12} \\ \hline 1 \text{ Mol. Salicin} & . \; . \; . = & C^{26}H^{18}O^{14}. \end{array}$$

Phloridzin ($C^{42}H^{24}O^{20} + 4\,HO$) kommt in der Wurzel der Obstbäume vor, bildet farblose, seidenglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche, bitterlich schmeckende Nadeln.

Populin findet sich in Blättern der Zitterpappel, das Aesculin in der Rinde der Rosskastanie.

VII. Fette.

Unter Fetten versteht man im Thier- und Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommende stickstofffreie, in Wasser unlösliche, im Weingeist meist schwer, besonders aber in Aether leicht lösliche, sich fettig anfühlende Molecüle, welche auf Papier und Zeugen einen durch Erwärmung nicht verschwindenden (Unterschied von den flüchtigen Oelen) Fettfleck hervorbringen. Sie sind alle specifisch leichter als Wasser und schwimmen daher auf diesem.

Die Fette zeigen eine verschiedene Consistenz; einige sind flüssig (fette Oele), andere fest (Talgarten), andere sind mehr oder weniger salbenartig (Butter- oder Schmalzarten).

Die Fette sind nicht flüchtig; die festen schmelzen bei einer bestimmten Temperatur; alle zeigen bei etwa 300° ein scheinbares Kochen, wobei sie aber unter fortwährendem Steigen des Thermometers und unter Entwickelung brennbarer Gase zersetzt werden. Hierbei tritt ferner ein Körper von äusserst heftigem Geruche, das Acroleïn, auf.

Die Fette finden sich in den Zellen der Pflanzen, vorzugsweise der Samen, abgelagert, woselbst sie häufig das Stärkemehl vertreten, oder in dem Fleisch, welches den Stein umgibt (Oliven), seltener in den Wurzeln (z. B. Erdmandeln).

Im Thierreich finden sich die Fette in allen Theilen des Körpers. Sie sind salzartige Verbindungen eigenthümlicher Säuren (fette Säuren) mit einem basischen Oxyd und zwar bei weitem am häufigsten dem Lipyloxyd.

Durch die Einwirkung der Alkalien und anderer basischen Metalloxyde werden sie in der Art zersetzt, dass die fetten Säuren sich mit den basischen Oxyden verbinden (Seifen, Pflaster), das Lipyloxyd (C^3H^2O) aber Wasser aufnimmt und mit diesem das Oelsüss oder Glycerin (HO, $C^6H^7O^5$) bildet. Dieses liefert beim Erhitzen das obenangeführte Acroleïn ($C^6H^4O^2$), und das Auftreten dieses leicht kenntlichen Körpers ist ein sicheres Zeichen für das Vorhandensein einer Lipyloxydverbindung. In einigen Fetten treten statt des Lipyloxyds andere basische Oxyde auf, so im Wallrath das Cetyloxyd, im chinesischen Wachs das Cerotyloxyd, im Bienenwachs das Melissyloxyd etc.

Die verbreitetsten Fette sind:

1) Das Stearin (stearinsaures Lipyloxyd; C^3H^2O, $C^{36}H^{35}O^3$) findet sich nur im Thierreich (so im Hammelstalg etc., fehlt aber im Menschenfett). Es schmilzt bei 62°, ist in kochendem Weingeist und Aether löslich und krystallisirt in weissen Schuppen.

2) Margarinsäure (margarinsaures Lipyloxyd; C^3H^2O, $C^{34}H^{33}O^3$) kommt in den meisten Pflanzenölen, aber auch im Thierreich vor (so besonders im Menschenfett); schmilzt bei 45°.

3) Oleïn (oleïnsaures oder ölsaures Lipyloxyd; C^3H^2O, $C^{36}H^{33}O^3$) ist Bestandtheil der thierischen Fette und kommt in

den meisten Pflanzenölen vor. Es bildet ein farbloses, bei + 5° erstarrendes Oel.

4) Das Olin (olinsaures Lipyloxyd) findet sich in gewissen Pflanzenölen, fehlt aber im Thierreich. Es bildet ein gelbes Oel, welches sich sehr leicht an der Luft oxydirt, indem es sich bräunt. Die Zusammensetzung der Olinsäure ist mit Genauigkeit noch nicht ermittelt.

Die vorkommenden natürlichen Fette sind immer Gemenge mindestens zweier dieser angegebenen Verbindungen, und häufig kommen noch andere gleichzeitig mit vor, welche, wenn die mit dem Lipyloxyd verbundene fette Säure flüchtig ist, dem Fette einen eigenthümlichen Geruch verleihen; so findet sich z. B. in der Butter: Butyrin, Caprin, Capron etc. (butter-, caprin-, capron- etc. -saures Lipyloxyd). Die vorkommenden Fettgemenge zeigen einen verschiedenen Schmelzpunkt, welcher aber immer niedriger ist, als der aus den Schmelzpunkten der constituirenden einfachen Fette berechnete; somit wird hier eine ähnliche Erscheinung wie bei den Legirungen (siehe S. 137) beobachtet.

Die meisten Fette werden an der Luft unter Sauerstoffabsorption zähe, schmierig und klebrig, diese nennt man nicht trocknende Oele. Dabei nehmen sie saure Reaction und einen unangenehmen Geschmack und Geruch an (Ranzigwerden). Diese Oele enthalten Oleïn, und die saure Reaction beruht auf der Abscheidung der Oleïnsäure. Diese Oele erfahren durch Behandeln mit Untersalpetersäure eine Veränderung in der Art, dass dieselben in ein festes krystallinisches Fett von derselben Zusammensetzung wie das Oleïn übergehen, welches Elaidin genannt wird; aus demselben Grunde lässt sich durch Verseifung und nachherige Zersetzung der erhaltenen Seife durch eine stärkere Säure die Elaidinsäure abscheiden, welche mit der Oleïnsäure dieselbe Zusammensetzung besitzt. Nicht trocknende Oele sind z. B. das Oliven-, Mandel-, Reps-, Senf- und Buchensamenöl.

Ferner gibt die Oelsäure beim Erhitzen eine eigenthümliche Säure, die Brenzöl- oder Fettsäure (*Acidum sebacicum;* $HO, C^{10}H^{8}O^{3}$), welche perlmutterglänzende, der Benzoësäure sehr ähnliche, bei 127° schmelzende, in heissem Wasser, desgleichen in Alkohol und Aether lösliche Schuppen bildet. Ihr Auftreten

beim Erhitzen irgend eines Fettes ist ein Zeichen der Anwesenheit von Oelsäure.

Andere Oele (welche sich nur im Pflanzenreich finden) trocknen an der Luft vollständig aus (trocknende Oele); diese enthalten Olin und erstarren mit Untersalpetersäure nicht, z. B. das Lein-, Senf-, Mohn-, Nuss- etc. -Oel.

Die in den Fetten enthaltenen festen Fettsäuren haben einen höhern Schmelzpunkt als die Lipylverbindungen derselben Säuren:

Elaïdin .	schmilzt bei 32°,	die Elaïdinsäure .	bei 45°,
Margarin	„ „ 45°,	die Margarinsäure	„ 60°,
Stearin .	„ „ 62°,	die Stearinsäure .	„ 70°.

Die meisten fetten Säuren sind homologe Körper; sie besitzen als Hydrate eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen auf 4 At. Sauerstoff, und haben somit die allgemeine Formel $C^n H^n O^4$ oder $HO, C^n H^{n-1} O^3$, so:

Mellisinsäure (aus dem Mellisinoxyd, einem Bestandtheil des Bienenwachses, dargestellt)	$HO, C^{60} H^{59} O^3$,
Cerotinsäure (Bestandtheil des Bienenwachses)	$HO, C^{54} H^{53} O^3$,
Behensäure (im Behenöl, von *Guilandia Moringa*)	$HO, C^{42} H^{41} O^3$,
Arachinsäure (im Erdnussöl, *Arachis hypogaea*)	$HO, C^{40} H^{39} O^3$,
Stearinsäure	$HO, C^{36} H^{35} O^3$,
Margarinsäure	$HO, C^{34} H^{33} O^3$,
Palmitinsäure (im Palm- und Cocosnussöl, japanischen und Bienenwachs, im Wallrath als palmitinsaures Cetyloxyd, daher auch Cetyl- oder Aethalsäure genannt) . . .	$HO, C^{32} H^{31} O^3$,
Stillistearinsäure (im chinesischen Pflanzentalg)	$HO, C^{30} H^{29} O^3$,
Myristinsäure (in der Muskatbutter) . . .	$HO, C^{28} H^{27} O^3$,
Coccinsäure (in der Cocosnussbutter) . .	$HO, C^{26} H^{25} O^3$,
Laurostearinsäure (im Lorbeerfett) . . .	$HO, C^{24} H^{23} O^3$,
Ricinstearinsäure (im Ricinusöl)	$HO, C^{22} H^{21} O^3$,
Caprinsäure (in der Butter)	$HO, C^{20} H^{19} O^3$,
Pelargonsäure (siehe S. 277)	$HO, C^{18} H^{17} O^3$,
Caprylsäure (in der Butter)	$HO, C^{16} H^{15} O^3$,

Oenanthsäure (Bestandtheil des Fuselöls, der Weine, in den Quitten, im Getreidefuselöl enthalten) . . . . . $HO, C^{14}H^{13}O^3$,
Capronsäure (in der Butter und im Cocosnussöl) . . . . . $HO, C^{12}H^{11}O^3$,
Baldriansäure (siehe Seite 277) . . . . $HO, C^{10}H^9O^3$,
Buttersäure (siehe S. 277) . . . . . $HO, C^8H^7O^3$,
Propionsäure (bildet sich bei einer Fäulniss des Zuckers etc., in der Gerberlohe) . . $HO, C^6H^5O^3$,
Essigsäure . . . . . $HO, C^4H^3O^3$,
Ameisensäure. . . . . HO, C^2HO^3.

Bis zur Ricinstearinsäure einschliesslich sind diese fetten Säuren fest und ihr Schmelzpunkt erhöht sich für je C^2H^2, welche eine Säure mehr enthält, um 4°; von der Caprinsäure an bilden sie flüssige Körper. Die unteren Glieder, bis einschliesslich der Baldriansäure, sind in Wasser löslich, die übrigen unlöslich. Die Essig- und Ameisensäure sind keine eigentlichen Fettsäuren, gehören aber ihrer Zusammensetzung nach doch hierher, auch kommt die Essigsäure mit Lipyloxyd verbunden als Acetin im Oel des Spindelbaums *(Evonymus europaeus)* vor.

Von der Caprinsäure an entstehen diese fetten Säuren auch durch Oxydation der Oleïnsäure mittelst Salpetersäure, und darin liegt wohl eine Andeutung, dass sie sämmtlich einander sehr nahe stehen.

Ausserdem bildet sich durch Oxydation der Fette auch eine zweite homologe Reihe von Säuren, welche 1 At. Wasserstoff weniger als Kohlenstoffatome und 4 At. Sauerstoff enthalten, somit die allgemeine Formel $C^nH^{n-1}O^4$ oder $HO, C^nH^{n-2}O^3$ besitzen; z. B.:

Korksäure . . $HO, C^8H^6O^3$,
Pimelinsäure . $HO, C^7H^5O^3$,
Adipinsäure . $HO, C^6H^4O^3$,
Lipinsäure *) . $HO, C^5H^3O^3$,
Bernsteinsäure $HO, C^4H^2O^3$,
Oxalsäure . . HO, C^2O^3.

---

*) Ist merkwürdiger Weise identisch mit der aus der Weinsäure bei 220° entstehenden Brenzweinsäure.

Das höchste Glied dieser Reihe wäre die durch Erhitzen der Oelsäure entstehende Fettsäure $HO, C^{10}H^{8}O^{3}$ (siehe S. 288).

Die Wachsarten des Thierreichs, welche sich durch Brüchigkeit und eigenthümlichen Glanz auszeichnen, sind Gemenge fetter Säuren von hohem Atomgewicht mit Substanzen, welche zu den Fetten zu rechnen sind. So besteht das Bienenwachs aus Cerotinsäure, welches in Alkohol löslich ist und früher Cerin hiess, und palmitinsaurem Melissyloxyd ($C^{60}H^{61}O$, $C^{32}H^{31}O^{3}$), welches in Alkohol unlöslich ist und früher Myricin genannt wurde.

Die Wachsarten des Pflanzenreichs, welche sehr verbreitet vorkommen, sind ähnliche Verbindungen.

Zu den Fetten wird mitunter auch das sogenannte Gallenfett oder Cholesterin ($C^{81}H^{69}O^{3}$) gerechnet; es gehört aber nicht zu denselben, indem es weder verseifbar noch eine fette Säure ist. Dasselbe findet sich in der Galle, bildet häufig Gallensteine und kommt ferner im Blut, im Gehirn, in krankhaften Ablagerungen etc. vor.

Die Fette finden in der Technik eine sehr ausgedehnte Anwendung, und werden als Beleuchtungsmaterial (direkt oder indem vorher aus denselben durch starkes Erhitzen Beleuchtungsgase dargestellt wurden), zu Bereitung von Oelfarben, zu Druckerschwärzen und Firnissen (die trocknenden Oele), zum Einschmieren von Maschinentheilen (nicht trocknende Fette, welche dem Ranzigwerden nicht unterworfen sind), zur Darstellung von Seifen und Pflastern, als Nahrungsmittel, als Arzneimittel (Leberthran) etc. verwendet.

Die Seifen sind also fettsaure Alkalien und ihre Beschaffenheit hängt ab:

1) von der Natur der fetten Säure, so dass die Seifen, welche Stearin- oder Margarinsäure enthalten, fester sind als solche, in welchen hauptsächlich Oleïnsäure einen Bestandtheil bildet;
2) von der Natur des Alkalis. Die Natronseifen sind hart, fest und luftbeständig, die Kaliseifen weich, schmierig und ziehen aus der Luft Wasser an;
3) davon, ob das Glycerin (Oelsüss), welches sich dadurch

bildet, dass sich das von den fetten Säuren trennende Lipyloxyd mit Wasser verbindet, abgeschieden wird oder nicht. Im letztern Falle bildet das Gemenge von fettsauren Alkalien und Oelsüss die sogenannten Schmierseifen.

Einwirkung der Wärme auf organische Körper und dadurch entstehende Verbindungen; Verkohlung.

Gewisse organische Verbindungen destilliren oder sublimiren bei Einwirkung der Wärme unzersetzt für sich; durch Steigerung der Temperatur aber und besonders indem man die Körper über weite erhitzte Flächen leitet, etwa durch lange Röhren, oder dadurch, dass man sie mit Coaks, Bimsstein etc. mengt und dann erhitzt, gelingt es, alle organischen Körper unter Abscheidung von Kohle zu zersetzen.

Unterwirft man einen Körper in trockenem Zustande der Einwirkung einer höhern Temperatur, so nennt man die Operation trockene Destillation, und insofern hierbei Kohle im Rückstand bleibt Verkohlung im geschlossenen Raume.

Gewisse organische Körper verhalten sich bei vorsichtig geleiteter Erwärmung so, dass einzelne Molecüle Wasser abgeschieden werden und ein um diese ärmeres Molecül zurückbleibt; so gibt z. B. die Milchsäure ($HO, C^6H^5O^5$) bei 130° 1 Mol. Wasser ab und wird zu sogenannter wasserfreier Milchsäure ($C^6H^5O^5$).

Andere, namentlich einzelne Säuren, spalten sich in Kohlensäure und ein anderes Molecül; so z. B. die Gallussäure ($C^7H^3O^5$) in Brenzgallussäure ($C^6H^3O^3$) und Kohlensäure (CO^2); desgleichen zerfällt die Anthranilsäure ($C^{14}H^7NO^4$), eine durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Indigblau entstehende Säure, in Anilin (einem organischen basischen Körper, $C^{12}H^7N$) und 2 Mol. Kohlensäure ($2\ CO^2$).

Oder aber es treten gleichzeitig Wasser, Kohlensäure und ein neues organisches Molecül auf; so spalten sich z. B. 2 Mol. Weinsäure in:

1 Mol.	Brenzweinsäure	$= C^5 H^4 O^4$,
3 „	Kohlensäure .	$= C^3 \quad O^6$,
2 „	Wasser . . .	$= \quad H^2 O^2$,
2 Mol.	Weinsäure . .	$= C^8 H^6 O^{12}$.

In den meisten Fällen ist der Process nicht so einfach, indem sich auch Kohle ausscheidet, welche einen Theil der entstehenden Kohlensäure zu Kohlenoxydgas reducirt, unorganische Kohlenwasserstoffe (Sumpf- und ölbildendes Gas), gleichzeitig eine grössere Anzahl neuer organischer Molecüle entstehen.

Stickstoffhaltige Körper geben bei der Destillation Ammoniaksalze, besonders kohlensaures Ammoniak und Salze der gepaarten Ammoniake.

Schwefel- und stickstoffhaltige organische Molecüle liefern stets Schwefelammonium.

Je complicirter das der trockenen Destillation unterworfene Molecül zusammengesetzt ist, desto mannigfacher sind die auftretenden Zersetzungsprodukte, und noch verwickelter wird der Process, wenn statt einzelner bestimmter chemischer Verbindungen Gemenge derselben, oder wenn ganze Pflanzen- oder Thiertheile angewendet werden.

Für vorliegende Zwecke ist besonders die trockene Destillation des Holzes näher zu betrachten.

Ausser der Cellulose und der verdickenden Substanz (Korksubstanz) enthält das Holz theils in fester Form abgeschieden, theils im Safte gelöst: Proteïnkörper, Fette, Säuren, Stärkemehl, Gummi, Zucker, ätherische Oele, Harze etc. und Wasser.

Der Wassergehalt des Holzes zeigt Verschiedenheiten:

1) nach Alter und Dichtigkeit des Holzes; er ist daher in jüngeren Zweigen grösser als im Stammholze;
2) nach der Natur der Pflanze: im weichen Holze ist er grösser als in dem harten, so beträgt z. B. der Wassergehalt im frischgefällten Holze der Hainbuche nur 20 %, in dem der Schwarzpappel 52 %;

3) nach der Jahreszeit: die Wassermenge ist im Frühjahr und im Sommer grösser als im Herbst und Winter; z. B.:

	im Januar:	im April:
Eschenholz . . .	28 % . .	38 %
Weisstannenholz .	52 „ . .	61 „

Bei lufttrockenem Holze ändert sich die Wassermenge je nach dem Feuchtigkeitsgrade der Luft und beträgt im Mittel ungefähr 20%; sie ist übrigens bei dem weichen Holze grösser als bei dem harten. Nach den Versuchen von *Rumford* 19 % bei dem erstern (Eiche), 16 % bei dem letztern (Pappel).

Die verschiedenen Holzarten zeigen, wenn man sie vorher pulvert, dasselbe spec. Gew., nämlich 1,5, sind also schwerer als das Wasser, und die gewöhnlich angegebenen specifischen Gewichte der verschiedenen Holzarten sind somit nur ein Ausdruck ihrer Porosität.

Die Aschenmenge des Holzes ist nach der Natur desselben, nach dem Boden, auf dem es gewachsen ist, der Menge und Qualität nach verschieden.

Die Verkohlung wird entweder in geschlossenem Raume ausgeführt (in Oefen, Cylindern, Kesseln, Büchsen, Retorten etc.) oder in Meilern. Die letztere Art der Verkohlung unterscheidet sich principiell von der erstern dadurch, dass der Sauerstoff der Luft hierbei beschränkten Zutritt hat, wodurch hauptsächlich der verbrennlichste Bestandtheil des Holzes, nämlich der Wasserstoff, auf Kosten desselben verbrennt und mehr Wasser, dagegen weniger Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Die zur Darstellung der Pulverkohle übliche Kesselverkohlung kommt dem Princip nach während ihres ersten Stadiums mit der Meilerverkohlung überein, im weitern Verlaufe aber mit der Verkohlung in geschlossenem Raume.

Wenn man Holz in einer Retorte *a*, Fig. 114, mit Vorlage *b* und angefügter Gasentbindungsröhre *c*, der Einwirkung einer höhern Temperatur unterwirft, so beginnt etwa bei 160° die Zersetzung; zuerst bilden sich einfachere Molecüle, hauptsächlich Wasser, Kohlensäure etc. Beim weitern Verlauf der trockenen Destillation verdichtet sich in der Vorlage eine wässerige Flüssigkeit, welche Ammoniaksalze, Essigsäure, Holzgeist etc. enthält, ferner eine dickflüssige, ölige, welche Theer genannt wird und aus einem Gemenge verschiedener neuer organischer Molecüle besteht,

von denen das Phenyloxydhydrat, Kreosot, Benzol, Naphthalin etc. zu erwähnen sind. Gleichzeitig bilden sich Gase, welche aufgesammelt werden können; diese bestehen aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, ölbildendem Gas, freiem Wasserstoffgas etc. Die hierbei auftretenden Körper, mit Ausnahme des Wassers und des Ammoniaks, sind sämmtlich kohlenstoffhaltig, und als Rückstand bleibt eine gewisse Menge von Kohle.

Je rascher der Gang der Verkohlung verläuft, desto geringer ist die Kohlenausbeute und desto bedeutender die Quantität der entstehenden flüssigen und gasförmigen, kohlenstoffhaltigen Molecüle; so erhielt *Violette* bei langsamer Verkohlung (*a*) des Faulbaumholzes 18,87 % Kohle, bei rascher (*b*) nur 8,97 %; hierbei zeigte sich auch eine wenn auch geringe Verschiedenheit in der Zusammensetzung der in diesen beiden Fällen erhaltenen Kohle:

	C.	H.	O.	Asche.
a)	82,11	2,19	14,85	0,95
b)	79,59	2,17	15,74	2,50

Bei rascher Verkohlung sind ferner die vorkommenden Gase reicher an ölbildendem Gase und brennen deshalb mit heller, leuchtender Flamme.

Die bei der trockenen Destillation der Steinkohle auftretenden chemischen Processe und Verbindungen sind denen ähnlich, welche bei der Verkohlung des Holzes erhalten werden.

Bei der trockenen Destillation sehr stickstoffreicher organischer Körper, wie des Fleisches, des Horns, der Knochen etc., ist das wässerige Destillat besonders reich an kohlensaurem Ammoniak, und die Operation wird deshalb häufig zur Gewinnung desselben ausgeführt.

Die Eigenschaften der erhaltenen Kohlen sind je nach den zur Verkohlung angewandten Substanzen sehr verschieden. Für vorliegende Zwecke wäre die zur Fabrikation des Schiesspulvers dienende Holzkohle näher zu besprechen, da ihre Beschaffenheit für die Eigenschaften des Pulvers von der grössten Wichtigkeit ist. Diese hängt ab:

I. Von dem zur Verkohlung angewandten Holze. *Proust* fand, indem er 12 Gran fein gepulverte Kohle von verschiedenen Substanzen mit 72 Gran Salpeter mengte, das Gemenge in eine kup-

ferne Röhre füllte, anzündete, die Zeit des Abbrennens beobachtete und das Gewicht des Rückstandes ermittelte, Folgendes:

	Dauer der Verbrennung.	Gewicht des Rückstandes.
Kohle von Hanfstengeln	10 Sekunden	12 Grane
„ „ Weinreben	12 „	20 „
„ „ Kichererbsenstengeln .	13 „	21 „
„ „ Fichte	17 „	30 „
„ „ Faulbaum (*Rhamnus frangula*)	20 „	41 „
„ „ Spindelbaum (*Evonymus europaeus*)	21 „	27 „
„ „ Hasel	23 „	30 „
„ „ Kastanienholz	26 „	36 „
„ „ Nussholz	29 „	33 „
„ „ Steinkohle (Coaks) . .	50 „	45 „
„ „ Zucker	70 „	48 „

Kohle von Stärke, Roggen, Reis, Kleber, Gallerte, Eiweiss, Blut und Leder verbrannten in der Röhre gar nicht.

Besonders geschätzt zur Pulverfabrikation ist das Holz des Faulbaums, dann der Erle, der Pappel, des Spindelbaums. Das Holz wird im Frühjahr gefällt, weil es dann am saftreichsten ist und sich leicht vollkommen entrinden lässt. Hierbei fliesst eine grössere Menge von Saft ab und mit demselben die darin gelösten unorganischen Substanzen, so dass die aus solchem Holze dargestellte Kohle eine geringere Quantität von Aschenbestandtheilen enthält. In Spanien und Italien wird meistens Hanfstengelkohle angewendet, in ersterem Lande oft auch Kohle von Oleander, Taxus, Weiden und Weinreben.

II. Von der bei der Verkohlung angewendeten Temperatur. Hier ergaben die Versuche von *Violette* Folgendes:*)

---

*) *Dingler* Journal 1853. Juni. Annal. *de chim. et de phys.* 39. 291:

Violette wandte ein schon von *Thomas* und *Laurens* ausgeführtes Verfahren zur Verkohlung des zur Pulverfabrikation zu verwendenden Faulbaumholzes an, indem überhitzter Wasserdampf in die Kohlungsapparate geleitet wurde. Dabei ergab sich, dass an Zeit, an Quantität und besonders an Qualität gewonnen worden war. Es wurden 34 — 36 % Rothkohle gewonnen, während nach dem alten

1) Die Dichte der Kohle nimmt bei den Verkohlungstemperaturen von 150—270° von 1,5 auf 1,4 ab, bei höheren Temperaturen aber wieder zu, und beträgt für die bei 1500° dargestellte Kohle 2,0.

2) Bei je höherer Temperatur die Verkohlung geschah, desto schwerer brennt die angezündete Kohle fort.

3) Die Entzündlichkeit nimmt mit der Höhe der Temperatur bei der Bereitung der Kohle ab, so entzündet sich:

bei 260°	dargestellte	Faulbaumkohle	bei	340°,
„ 280°	„	„	„	360°,
„ 290— 432°	„	„	„	370—400°,
„ 1000—1500°	„	„	„	600—800°,

und eine Kohle, welche beinahe der Temperatur des schmelzenden Platins ausgesetzt gewesen war, erst bei 1250°.

Da die bei 250° dargestellte Faulbaumkohle sich schon bei 340° entzündet, so macht *Violette* darauf aufmerksam, wie leicht in Pulverfabriken Unglücksfälle durch den Zusammenstoss der Broncekugeln, welche zur Zerkleinerung der Kohle dienen, ja sogar durch die rasche Condensation der atmosphärischen Gase geschehen können.

Kohle, bei 260 bis 400° bereitet und mit Schwefel gemengt, entzündet sich mit diesem bei 250° und brennt ganz ab; werden dagegen hiezu Kohlen verwendet, welche bei 800 bis 1500° dargestellt wurden, so entzündet sich der Schwefel bei der angegebenen Temperatur und verbrennt, die Kohle entzündet sich aber nicht. Die bei 260 bis 400° dargestellte Kohle zersetzt den geschmolzenen Salpeter bei 400°, wenn man sie unter denselben taucht. Wenn sich dieselbe aber auf der Oberfläche des geschmolzenen Salzes befindet, so entzündet sie sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft; dabei steigert sich die Temperatur, und die Zersetzung des Salpeters tritt rasch ein. Die bei 800 bis 1500° gewonnene Kohle zersetzt den Salpeter erst bei der Rothglühhitze.

Verfahren in Cylindern nach einem Mittel aus vier Jahrgängen nur 14—17 % erhalten wurden. In Beziehung auf Qualität hat die Methode deshalb Vorzüge, weil der Wasserdampf allen Theer mitnimmt und damit die Bildung der dichten, für das Schiesspulver so nachtheiligen Theerkohle verhindert wird.

Der Schwefel zersetzt den Salpeter erst bei 432°, also bei einer höheren Temperatur als die bei 400° bereitete Kohle. Schmilzt man Schwefel in einem eisernen Schälchen, welches an einen eisernen Draht befestigt ist, *a*, Fig. 115, und taucht dasselbe unter geschmolzenen, in einem Kolben oder Tiegel befindlichen Salpeter, so nimmt der Schwefel bei 412° Gasform an, die Gasblasen steigen durch den geschmolzenen Salpeter in die Höhe, entzünden sich auf der Oberfläche auf Kosten des Sauerstoffs der Luft und verbrennen mit blauer Farbe zu schwefliger Säure. Sobald aber der Salpeter eine Temperatur von 432° angenommen hat, wird derselbe durch den Schwefel zersetzt, und dieser brennt mit weisser, sehr leuchtender Flamme unter Bildung von schwefelsaurem Kali.

4) Die Anziehungsfähigkeit der Kohle für Wassergas nimmt mit der zur Verkohlung angewandten Temperatur ab. *Violette* fand für Faulbaumkohle folgende Werthe:

Kohle bereitet bei	absorbirtes Wasser
150°	21 %
170°	18 „
200°	10 „
250°	7 „
350°	6 „
432°	5 „
1300—1500°	2 „

Kohle in Pulverform absorbirt $^1/_3$ bis 2 mal mehr Wasser als dieselbe Kohle in Stücken; somit ist es bei der Pulverfabrikation nicht zweckmässig, grosse Quantitäten von Kohle in Vorrath pulvern zu lassen.

5) Die Zusammensetzung der Kohle ändert sich je nach der bei ihrer Erzeugung angewandten Temperatur, und zwar nimmt mit zunehmender Temperatur der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt ab; doch selbst bei der höchsten Temperatur dargestellte Kohle enthält noch kleine Mengen dieser Elemente. Die Quantität von Asche nimmt natürlich mit der Höhe der Verkohlungstemperatur relativ zu.

Violette hat über die Zusammensetzung der bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Faulbaumkohlen folgende Tabelle mitgetheilt:

Nr.	Temperatur des Verkohlens	Bei der Verkohlung als Rückstand erhalten p. C.	Bei der Verkohlung verflüchtigt p. C.	Der Verkohlungsrückstand besteht in 100 Theilen aus: Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Asche	
1	150°	100,00	0	47,51	6,12	46,29	0,08	Brände
2	160°	98,00	2,00	47,60	6,06	46,27	0,08	
3	170°	94,55	5,45	47,77	6,19	45,95	0,10	
4	180°	88,59	11,41	48,94	5,84	45,12	0,12	
5	190°	81,99	18,01	50,61	5,11	44,06	0,22	
6	200°	77,10	22,90	51,82	3,99	43,97	0,23	
7	210°	73,14	26,86	53,37	4,90	41,54	0,20	
8	220°	67,50	32,50	54,57	4,15	41,39	0,22	
9	230°	55,37	44,63	57,15	5,51	37,05	0,31	
10	240°	50,79	49,21	61,31	5,51	32,70	0,51	
11	250°	49,67	51,33	65,59	4,81	28,97	0,63	
12	260°	40,23	59,77	67,89	5,04	26,49	0,56	
13	270°	37,14	62,86	70,45	6,64	24,19	0,85	Rothkohlen
14	280°	36,16	63,84	72,64	4,70	22,10	0,57	
15	290°	34,09	65,91	72,49	4,98	21,93	0,61	
16	300°	33,61	66,39	73,24	4,25	21,96	0,57	
17	310°	32,87	67,13	73,63	3,83	21,81	0,74	
18	320°	32,23	67,77	73,59	4,83	21,09	0,52	
19	330°	31,77	68,23	73,55	4,63	21,33	0,48	
20	340°	51,53	68,47	75,20	4,41	19,96	0,48	Schwarzkohlen
21	350°	29,66	70,34	76,64	4,14	18,44	0,61	
22	432°	18,87	81,13	81,64	1,96	15,24	1,16	
23	1023°	18,75	81,25	81,97	2,30	14,15	1,60	
24	1100°	18,40	81,60	83,29	1,70	13,79	1,22	
25	1250°	17,94	82,06	88,14	1,41	9,26	1,20	
26	1300°	17,46	82,54	90 81	1,58	6,49	1,15	
27	1500°	17,31	82,69	94,57	0,74	3,84	0,66	
	Schmelzpunkt des Platins	15,00	85,00	96,52	0,62	0,94	1,94	

(wenigstens)

An dieser Stelle sind auch noch einige durch die trockene Destillation organischer Körper sich bildende Verbindungen anzuführen:

Holzgeist ($C^2H^4O^2$). Dieser findet sich neben der Essigsäure in dem bei der trockenen Destillation besonders des Holzes, Torfes etc. erhaltenen wässerigen Destillate. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von 0,814 spec. Gew., welche bei 60° siedet.

Der Holzgeist ist ein mit dem Weingeist in allen seinen Reactionen vollständig übereinstimmender Körper; er ist leicht entzündlich und brennt mit wenig leuchtender bläulicher Flamme.

Paraffin, ein im Theer enthaltener, dem ölbildenden Gase procentisch gleich zusammengesetzter, geschmack- und geruchloser Kohlenwasserstoff ($C^n H^n$), welcher eine weisse, krystallinische, fettglänzende, bei 44° schmelzende Masse bildet. Das Paraffin zeigt eine auffallende Indifferenz, wird weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen, ist in Wasser unlöslich, löslich in siedendem Weingeist, Aether, Fetten, flüchtigen Oelen etc., brennt mit weisser, heller, nicht russender Flamme und findet neuerdings zur Fabrikation von Kerzen Anwendung.

Naphthalin ($C^{20} H^8$). Kommt besonders im Steinkohlentheer, aber auch im Ofenrauch, Russ etc. vor. Es krystallisirt in glänzenden Blättchen. Bei 80° schmilzt das Naphthalin und bei 210° destillirt es unzersetzt über; mit andern Gasen gemengt, verflüchtigt sich dasselbe sehr leicht. Das Naphthalin enthält 94,4 % Kohlenstoff, somit soviel wie die bei 1500° dargestellte Holzkohle (siehe Tabelle, S. 299). An der Luft angezündet, brennt es mit leuchtender, russender Flamme.

Durch die Einwirkung verschiedener Agentien können aus dem Naphthalin sehr mannigfache Körper dargestellt werden; so können namentlich einzelne Atome des darin enthaltenen Wasserstoffs durch Chlor, Brom, Untersalpetersäure etc. substituirt werden. Ferner kann durch die Oxydation mit Salpetersäure eine Säure (Phthalsäure) erhalten werden, welche identisch ist mit der durch Oxydation des im Krapp vorkommenden Alizarins gewonnenen Alizarinsäure ($2\,HO,\ C^{16} H^4 O^6$).

Benzol ($C^{12} H^6$). Wird durch trockene Destillation des Benzoësäurehydrats mit Kalk erhalten ($C^{14} H^6 O^4 + 2\,CaO = C^{12} H^6 + 2\,CaO,\ CO^2$), kommt aber auch namentlich in dem durch trockene Destillation der Harze gewonnenen Theer vor. Das Benzol bildet eine farblose, aromatisch angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 0° krystallinisch erstarrt, bei 80° siedet und sich durch die Mannigfaltigkeit der Körper auszeichnet, die daraus dargestellt werden können. So können einzelne Atome von Wasserstoff durch die Haloïde, schweflige Säure, Untersalpetersäure etc. substituirt werden.

Nitrobenzol ($C^{12}\begin{matrix}H^5\\N\,O^4\end{matrix}$). Hat den Geruch des Bittermandelöls und findet in der Parfümerie als Surrogat für dasselbe Verwendung.

Phenyl- oder Carbolsäure, oder Kreosot ($H\,O$, $C^{12}H^5O$). Findet sich im Biebergeil, im Harn der Thiere und Menschen, bildet sich bei der Destillation des Salicins mit Kalk ($C^{14}H^6O^6 + 2\,Ca\,O = 2\,Ca\,O,\ C\,O^2 + C^{12}H^6O^2$) und kommt im Theer vor. Die Phenylsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei $+ 8^0$ in erst bei $+ 34^0$ schmelzenden langen Nadeln krystallisirt und bei 188^0 siedet. In Wasser ist sie ganz wenig löslich, dagegen leicht in Weingeist und Aether; sie selbst löst Schwefel und Jod auf, besitzt einen eigenthümlichen Geruch nach Rauch, wirkt reizend auf die Haut, coagulirt Eiweiss, ist ein heftiges Gift und wirkt fäulnisswidrig. Der Rauch verdankt seinem Gehalte an Phenylsäure seinen Geruch, die Eigenschaft, die Schleimhäute der Augen zu reizen, und die conservirende Wirkung auf Fleischspeisen.

Auch die Phenylsäure zeichnet sich durch die Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungsprodukte aus; sie wird als das Oxydhydrat eines eigenthümlichen organischen Radikals, des Phenyls (siehe S. 238), betrachtet, dessen Wasserstoffverbindung das oben angeführte Benzol wäre ($C^{12}H^5H$).

Durch Substitution von 3 At. Wasserstoff durch 3 Mol. Untersalpetersäure entsteht aus der Phenylsäure die

Pikrinsäure ($H\,O,\ C^{12}\left.\begin{matrix}H^2\\3\,N\,O^4\end{matrix}\right\}O$). Diese ist übrigens ein sehr häufig auftretendes Oxydationsprodukt der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Molecüle. Sie krystallisirt in hellgelben, in kaltem Wasser schwer löslichen, sehr bitter schmeckenden Blättchen. Die thierische Faser wird durch dieselbe schön gelb gefärbt, sie dient daher auch zum Färben von Seide und Wolle (die Pflanzenfaser: Flachs, Hanf, Baumwolle wird nicht gefärbt). Mit den Metalloxyden bildet die Pikrinsäure meistens krystallisirbare Salze, welche durch Stoss oder Erwärmen zum Theil sehr heftig explodiren; so namentlich der pikrinsaure Baryt. Das pikrinsaure Kali ist eines der in kaltem Wasser schwer löslichsten Kalisalze und krystallisirt in sehr glänzenden gelben Nadeln, welche ein schönes Farbenspiel zeigen.

Im Theer findet sich ferner auch das

Anilin, welches in einer nahen Beziehung zur Phenylsäure steht, indem es als Ammoniak betrachtet werden kann, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Phenyl ersetzt ist (siehe S. 240); auch kann das Anilin durch direkte Einwirkung von Phenylsäure auf Ammoniak dargestellt werden. Auf diese Weise bildet sich dasselbe auch bei der trockenen Destillation, z. B. der Steinkohlen.

Werden stickstoffhaltige Körper in Gegenwart von Salzen der Alkalimetalle einer hohen Temperatur unterworfen, so bildet sich neben vielen andern zum Theil oben angeführten Körpern auch das aus Kohle und Stickstoff bestehende

Cyan (C^2N),

welches mit dem vorhandenen Alkalimetall in Verbindung tritt. So bildet sich auch Cyankalium durch die Einwirkung von Ammoniak auf Kohle und Kali bei hoher Temperatur (siehe S. 242), und daher sein Vorkommen im Hochofen. Das Cyan verhält sich wie ein Element, schliesst sich vollständig an die Haloïdkörper an und wird mit der Formel Cy bezeichnet. Es kann durch Erhitzen von Cyanquecksilber (Hg Cy) in derselben Vorrichtung, welche zur Darstellung des Sauerstoffgases aus dem Quecksilberoxyd dient, siehe Fig. 33, gewonnen werden. In der Vorlage sammelt sich das Quecksilber, in dem Cylinder das Cyangas an; doch bleibt in der Retorte eine geringe Menge eines grauschwarzen, kohligen Körpers zurück, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das Cyangas besitzt und Paracyan genannt wurde.

Das Cyan bildet ein farbloses, leicht coërcibles, brennbares und mit purpurfarbiger Flamme brennendes Gas von eigenthümlichem stechendem Geruch. Im Wasser, desgleichen im Weingeist ist dasselbe löslich, die Lösungen zersetzen sich aber nach einiger Zeit, und unter Bildung verschiedener anderer Körper scheidet sich auch Paracyan als braunschwarzer, amorpher Körper aus.

Das Cyan bildet vier Sauerstoffverbindungen, welche bei sehr abweichenden Eigenschaften merkwürdigerweise dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, unter einander aber polymer sind.

Cyansäure (H O, Cy O). Sie kann durch Erhitzen der vollkommen trockenen Cyanursäure (siehe S. 303) und durch Abkühlen des Destillats mittelst einer Kältemischung erhalten werden

und bildet eine farblose, sehr ätzende Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche, auf die Haut gebracht, augenblicklich sehr schmerzhafte Brandblasen hervorruft. Bei einer Temperatur, welche nicht viel über 0° liegt, geht sie sehr bald unter bedeutender Erhitzung und explosionsartiger Erschütterung in eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Substanz über, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Cyansäure besitzt und unlösliche Cyanursäure, Cyamelid genannt wurde. Mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure und bildet unter Wärmeentwickelung doppeltkohlensaures Ammoniumoxyd ($HO, C^2NO + 3HO = NH^4O, 2CO^2$). Die Cyansäure verbindet sich mit dem Ammoniumoxyd zu cyansaurem Ammoniumoxyd, welches beim Abdampfen als Harnstoff krystallisirt (siehe S. 242 und 285).

Cyanursäure ($3HO, Cy^3O^3$) hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Cyansäure, ist aber eine dreibasische Säure. Sie wird durch Erwärmen des Harnstoffs, so lange noch Ammoniak entweicht, Auflösen des Rückstandes in concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser, wobei die Cyanursäure herauskrystallisirt, dargestellt.

Die Cyanursäure krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser, ist farblos, geruchlos, reagirt schwach sauer, ist nicht giftig und bildet beim Erwärmen 3 Mol. Cyansäure.

Die Knallsäure (*Acide fulminique,* $2HO, Cy^2O^2$). Diese ist nur in Verbindung mit Metalloxyden bekannt, welche durch Erwärmen oder geringen Druck heftig explodiren.

Die wichtigsten Salze derselben sind:

Knallsaures Silberoxyd ($2AgO, Cy^2O^2$), dessen Bildung auf folgende Weise gezeigt werden kann: Man löst eine kleine Menge von krystallisirtem salpetersaurem Silberoxyd in einer geringen Menge von Wasser in einem geräumigen Kolben auf, setzt starken Weingeist zu und erwärmt die Lösung bis auf 30—40°. Hierauf fügt man rauchende Salpetersäure tropfenweise hinzu, wobei sich immer eine heftige Einwirkung zeigt und die Flüssigkeit endlich in ein gleichmässiges Sieden geräth. Hierbei trübt sie sich plötzlich durch sich ausscheidende Krystalle des knallsauren Silberoxyds; in diesem Moment unterbricht man die ganze Reaction dadurch, dass man eine grössere Quantität kalten Wassers in den Kolben schüttet. Das ausgeschiedene Salz wird abfiltrirt, das Fil-

trum in kleinere Stücke zerrissen, so dass nur geringe Mengen von dem Salz sich auf denselben befinden, und dann getrocknet.

Das knallsaure Silberoxyd bildet kleine, farblose, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Nadeln, welche sehr bitter metallisch schmecken und giftig wirken. Sie explodiren durch Erwärmen und geringen Druck selbst unter Wasser, so dass stets die grösste Vorsicht bei der Handhabung dieses Körpers nothwendig ist.

Das Salz bildet sich durch die Aufeinanderwirkung des Weingeistes und der Salpetersäure in folgender Weise:

1) Salpetersäure und Weingeist bilden Aldehyd (siehe dieses), Wasser und salpetrige Säure ($HO, NO^5 + C^4H^6O^2 = C^4H^4O^2 + 3\,HO + NO^3$);
2) 2 Mol. salpetrige Säure wirken auf 1 Mol. Weingeist und es entsteht Knallsäure, welche mit dem vorhandenen Silberoxyd sich verbindet, und Wasser ($2\,NO^3 + C^4H^6O^2 = C^4N^2O^2\,[Cy^2O^2] + 6\,HO$).

Versetzt man eine siedende Lösung von knallsaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Chlorkalium, so wird nur die Hälfte des vorhandenen Silbers als Chlorsilber gefällt und es bildet sich knallsaures Silberoxydkali (KO, AgO, Cy^2O^2), welches metallglänzende, heftig detonirende, krystallinische Blättchen darstellt.

Knallsaures Quecksilberoxyd ($2\,HgO, Cy^2O^2$) (*Howard's* Knallquecksilber), welches, mit Salpeter gemengt, zum Füllen der Zündhütchen dient, wird dargestellt, indem man 1 Theil Quecksilber in 12 Theilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) auflöst, 11 Theile Weingeist (spec. Gew. = 0,81) hinzufügt und bis zu eintretender Reaction erwärmt, bei diesem Zeitpunkt aber den Kolben sogleich vom Feuer nimmt.

Das knallsaure Quecksilberoxyd krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche etwas weniger leicht detoniren als das knallsaure Silberoxyd.

Sonstige Verbindungen des Cyans mit den Metalloïden.

Cyanwasserstoffsäure (HCy), Blausäure. Diese bildet sich häufig bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Molecüle, z. B. des Amygdalins (siehe S. 285), oder durch die Einwirkung der Salpetersäure auf einzelne stickstofffreie Körper.

Sie wird durch die Einwirkung von Säuren auf Cyanmetalle dargestellt (z. B. $KCy + HO, SO^3 = HCy + KO, SO^3$); ihre Darstellung ist mithin ganz übereinstimmend mit derjenigen der Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlornatrium.

Die wasserfreie Blausäure bildet eine sehr flüchtige, bei 27° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem flüchtigen Bittermandelöl ähnlichem Geruch und ist ein furchtbares Gift, von dem ein Tropfen, auf die Zunge oder in die Blutcirculation gebracht, sehr schnell tödtet. Im verdünnten Zustande dagegen ist die Blausäure ein sehr geschätztes Arzneimittel.

Mit dem Chlor bildet das Cyan drei verschiedene Körper von abweichenden Eigenschaften, aber derselben procentischen Zusammensetzung, welche unter einander polymer sind, nämlich:

ein gasförmiges Chlorcyan ($Cy\ Cl$),
„ flüssiges „ ($Cy^2 Cl^2$)
und „ festes „ ($Cy^3 Cl^3$).

Von den Verbindungen des Cyans mit den Metallen sind zu erwähnen:

Cyankalium (KCy), kann in Krystallen des regulären Systems erhalten werden, ist in Wasser und Weingeist löslich, riecht nach Blausäure und ist ein sehr heftiges Gift.

Cyansilber ($AgCy$), entsteht beim Zusatz von Cyankalium zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser käsiger Niederschlag, welcher in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, dagegen leicht löslich in Ammoniak und Cyankalium. Aus letzterer Lösung kann das

Cyansilberkalium ($KCy + AgCy$) in Octaëdern krystallisirt erhalten werden. Dieses Salz dient zur galvanischen Versilberung, wie das

Cyangoldkalium ($KCy + AuCy^3$) zur galvanischen Vergoldung.

Mit dem Eisen bildet das Cyan zwei Verbindungen, von denen das Eisencyanür ($FeCy$) dem Eisenoxydul, das Eisencyanid ($Fe^2 Cy^2$) dem Eisenoxyd entspricht. Die Reindarstellung dieser beiden Cyanverbindungen für sich gelingt nicht; beide bilden unter sich mehrere Verbindungen, welche eine mehr oder minder schön dunkelblaue Farbe besitzen und Berlinerblau genannt werden.

Beide Cyanverbindungen des Eisens bilden mit Cyankalium Verbindungen:

Kaliumeisencyanür (Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz), welches in grossen, gelben, schönen Krystallen des zwei- und einaxigen Krystallsystems mit 3 Mol. Krystallwasser erhalten werden kann ($2\,KCy + FeCy + 3\,HO$). Es wird im Grossen dargestellt und ist eine für die Technik sehr wichtige Substanz, welche auch als Material zur Darstellung der meisten Cyanverbindungen dient. Eine Lösung dieses Salzes bildet mit Eisenoxydulsalzen oder Eisenchlorür einen hellblauen, an der Luft sich dunkler färbenden Niederschlag, mit Eisenoxydsalzen oder Eisenchlorid sogleich einen schön dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau

$$(3\,[2\,KCy + FeCy] + 2\,Fe^2Cl^3 = \underbrace{[3\,FeCy + 2\,Fe^2Cy^3]}_{\text{Berlinerblau}} + 6\,KCl).$$

Ein Gemenge von 1 Th. fein geriebenem Blutlaugensalz,
2 „ chlorsaurem Kali und
2 „ Zucker

explodirt beim Stoss von Metall auf Metall, ferner bei Berührung mit einem glühenden Körper sehr heftig und brennt mit Zurücklassung eines geringen Rückstandes ab. Dies Gemenge wurde von *Augendre* *) statt des Schiesspulvers empfohlen, wirkt aber auf eiserne Läufe sehr oxydirend, ist allzusehr entzündlich, obgleich weniger als die sonstigen Gemenge mit chlorsaurem Kali, und endlich zu theuer.

Kaliumeisencyanid (Ferridcyankalium, rothes Blutlaugensalz) ($3\,KCy + Fe^2Cy^3$), krystallisirt in rothen, schönen Säulen des rhombischen Krystallsystems. Die Lösung gibt mit Eisenoxydsalzen oder Eisenchlorid keine Fällung von Berlinerblau, sondern nur eine dunkelbraune Färbung, dagegen mit Eisenoxydulsalzen oder Eisenchlorür einen Niederschlag von Berlinerblau

$$([3\,KCy + Fe^2Cy^3] + 3\,FeCl = \underbrace{[3\,FeCy + Fe^2Cy^3]}_{\text{Berlinerblau}} + 3\,KCy).$$

Dieses Verhalten der beiden Blutlaugensalze dient zur Erkennung der beiden Oxydationsstufen des Eisens. Die Blutlaugensalze wirken nicht giftig.

Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes oder

---

*) *Compt. rend.* XXX. 179. *Dingler* Journ. 115. 379.

rothes Blutlaugensalz und nachherige Neutralisation mit kohlensaurem Natron kann das

Nitroprussidnatrium erhalten werden. Dieser merkwürdige Körper kann als eine Verbindung von Cyannatrium mit Eisencyanid, in welchem aber 1 Mol. Cyan durch 1 Mol. Stickoxyd substituirt ist, betrachtet werden, und krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser in Form des rhombischen Systems ($2\,NaCy + Fe^2 \begin{matrix} Cy^2 \\ NO^2 \end{matrix} + 4\,HO$). Die Lösung dieses Salzes ist ein äusserst empfindliches Reagens auf lösliche Schwefelmetalle, indem mit denselben eine prachtvolle violette Färbung eintritt.

Das Cyan verbindet sich mit 2 At. Schwefel zu

Schwefelcyan (CyS^2), auch Rhodan genannt. Dieses verhält sich wie ein zusammengesetztes Radikal und bildet mit Wasserstoff eine Säure, mit den Metallen die Rhodanmetalle.

Das Rhodankalium ($KCyS^2$) ist das empfindlichste Reagens auf Eisenoxydsalze, indem es mit denselben eine blutrothe Färbung hervorruft.

Fäulniss; Verwesung; Vermoderung; Salpeterbildung.

Bei weitem die meisten organischen Molecüle zersetzen sich, wenn sie rein sind, für sich nicht; einige indessen oxydiren sich an der Luft, z. B. Bittermandelöl, andere erleiden mit der Dauer der Zeit, ohne dass irgend ein anderer Körper Veranlassung dazu gäbe, Umwandlungen; so geht der flüssige, schon bei 22° siedende Aldehyd, selbst in zugeschmolzenen Röhren, allmählig in krystallisirtes, selbst bei 100° noch nicht schmelzendes Metaldehyd über, welches aber genau die Zusammensetzung des Aldehyds besitzt. Desgleichen zersetzt sich der in Wasser lösliche, krystallisirte ätherschwefelsaure Baryt nach einiger Zeit in schwefelsauren Baryt, Schwefelsäurehydrat und Weingeist ($BaO,\ C^4H^5O,\ 2\,SO^3 + 2\,HO = BaO,\ SO^3 + HO,\ SO^3 + C^4H^6O^2$).

Bei den eiweissartigen Körpern hingegen tritt sehr bald ein Zerfallen der Molecüle (freiwillige Zersetzung) ein, und zwar wird der erste Anstoss zum Beginn der Bewegung durch den Sauerstoff der Luft gegeben, ist aber jener Anstoss einmal gegeben, so bedarf es des ferneren Zutritts des Sauerstoffs nicht mehr. Dieser Zersetzungsprocess wird Fäulniss genannt.

Die Fäulniss tritt nur bei Gegenwart von Wasser ein; eine Temperatur von 0° verhindert sie, weil hierbei das Wasser gefriert. Desgleichen wird das Eintreten oder der Verlauf derselben verhindert durch den Zusatz von Weingeist, Kochsalz, Zucker etc., weil diese das zum Faulen nothwendige Wasser in Beschlag nehmen. Ferner tritt die Fäulniss in höherer Temperatur nicht ein, desgleichen nicht bei Gegenwart gewisser Substanzen, welche mit den eiweissartigen Körpern unlösliche Verbindungen bilden. Derartige sind: gewisse Metallsalze, wie die Vitriole, Chlormetalle etc., besonders aber der Sublimat, ferner die arsenige Säure, die Gerbstoffe (Lederbildung), die im Rauch enthaltenen Körper, besonders das sogenannte Kreosot etc. Befinden sich die eiweissartigen Körper mit andern organischen Molecülen, welche für sich keine freiwillige Zersetzung erleiden, gemengt, wie dieses in grössern Stücken von thierischen oder pflanzlichen Organismen immer der Fall ist, so setzt sich die in den eiweissartigen Körpern begonnene Bewegung auf diese fort und sie verfallen gleichfalls der Fäulniss.

Die eiweissartigen Verbindungen sind also, wenn sie faulen, die Ursache der Gleichgewichtsstörung in den mit ihnen in Berührung befindlichen Molecülen; jene in solchem Zustande befindlichen Körper nennt man Fäulniss- oder Gährungserreger (Fermente). Bei dem Processe der Fäulniss unterscheidet man daher den faulenden Körper, das Ferment und die Fäulnissprodukte. Je nach Art des Ferments oder der Temperatur können die letzteren bei demselben Körper doch verschiedene sein; so gibt Traubenzucker mit Proteïnkörpern bei niedererer Temperatur Weingeist und Kohlensäure, bei höherer Gummi und Mannazucker und derselbe Körper bei Anwendung von Caseïn als Ferment: Milchsäure, Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas.

Einzelne Fermente veranlassen in gewissen Körpern eine eigenthümliche Spaltung und können in dieser Wirkung durch keine anderen ersetzt werden; so bewirkt nur das Emulsin das

Zerfallen des Amygdalins in Bittermandelöl, Zucker und Blausäure, ferner nur das Myrosin die Bildung des Senföls aus der Myronsäure.

Die bei der Fäulniss entstehenden Produkte sind entweder solche, welche nur auf diesem Wege sich bilden, wie der Weingeist, das Kartoffelfuselöl etc. nur bei der Fäulniss des Zuckers, oder aber es entstehen dieselben Molecüle auch durch die Einwirkung anderer Agentien auf die ursprünglichen Verbindungen; so geht Stärkemehl durch die Einwirkung der Diastase, aber auch durch verdünnte Säuren in Dextrin und Zucker über; Salicin zerfällt durch Emulsin, aber auch durch Säuren in Zucker und Saliretin; der Harnstoff zersetzt sich bei der Fäulniss in Kohlensäure und Ammoniak, aber auch beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure etc.

Die Fäulniss hört auf, entweder wenn das Ferment diesen Process vollendet hat, somit die Ursache der Bewegung aufhört, oder wenn der faulende Körper seine Zersetzung durchlaufen hat.

Indem die Fermente faulen und diesen Zersetzungsprocess auf benachbarte Molecüle übertragen, treten die Zersetzungsprodukte beider in keine weitere Beziehung zu einander; nur in gewissen Fällen geht das Ammoniak, welches sich stets unter den Fäulnissprodukten der Fermente findet, Verbindungen mit eigenthümlichen, aus den faulenden Körpern entstehenden Molecülen ein, indem sich die sogenannten gepaarten Ammoniake bilden.

Weingeistige Gährung.

Unter der weingeistigen Gährung versteht man diejenige Fäulniss des Zuckers, bei welcher derselbe in Weingeist und Kohlensäure zerfällt; doch treten hierbei auch noch andere Alkohole und auch zusammengesetzte Aetherarten auf (siehe diese). Wird ein zuckerhaltiger Pflanzensaft bei einer nicht zu niederen Temperatur sich selbst überlassen, so trübt er sich nach einiger Zeit, es entwickelt sich Kohlensäure, der Zucker verschwindet und an seiner Stelle tritt Weingeist auf. Die eiweissartigen Verbindungen, welche sich ursprünglich in Lösung befanden, nehmen, indem sie unlöslich werden, organisirte Form an und bilden so die Hefe. Diese besteht aus Zellen, welche aus Cellulose und einem stickstoffhaltigen Zelleninhalt gebildet sind; ferner hinterlässt die Hefe beim Verbrennen einen Rückstand von Asche, so

dass sie sich wie eine niedere Pflanze verhält. Hefe, zu einer Zuckerlösung gesetzt, bewirkt deren weingeistige Gährung, aber, um eine gewisse Menge von Zucker zu zersetzen, bedarf es einer bestimmten Menge von Hefe; indem diese nämlich die Zersetzung des Zuckers bewirkt, durchläuft sie selbst einen Zersetzungsprocess und sammelt sich endlich am Boden der gährenden Flüssigkeit, als eine aus den zerstörten Zellen bestehende Masse an (zersetzte Hefe), welche in Zuckerlösungen die Gährung nicht mehr zu bewirken vermag.

Unter Verwesung wird derjenige Zersetzungsprocess verstanden, welcher unter der Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft vor sich geht und in einer Oxydation besteht. Die rein dargestellten organischen Verbindungen verwesen mit ganz wenigen Ausnahmen für sich ebensowenig wie sie faulen; zu diesen Ausnahmen gehört das Bittermandelöl, welches an der Luft durch Sauerstoffaufnahme zu Benzoësäure wird.

Fein vertheilte Metalle, besonders Platin in Form von Platinschwarz, bewirken, ähnlich wie sie die Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser veranlassen, die Oxydation (Verwesung) gewisser organischer Molecüle.

Wie nun beim Verbrennen eines zusammengesetzten Körpers der verbrennlichste Bestandtheil, der Wasserstoff zunächst und in grösster Menge, verbrennt, so erstreckt sich auch die Verwesung zunächst auf die Oxydation des Wasserstoffs. So bildet Weingeist unter Mitwirkung des Platinmohrs zunächst Aldehyd (Al*kohol* dehyd*rogenatus*) und Wasser, dann oxydirt sich ersterer zu acetyliger Säure und dieser endlich zu Essigsäure:

$$C^4H^6O^2 + 2\,O = C^4H^4O^2 \text{ (Aldehyd)} + 2\,HO,$$
$$C^4H^4O^2 + O = C^4H^4O^3 \text{ (acetylige Säure)},$$
$$C^4H^4O^3 + O = C^4H^4O^4 \text{ (Acetylsäure, Essigsäure)}.$$

Desgleichen bildet sich auf diese Weise die Ameisensäure aus dem Holzgeist, die Baldriansäure aus dem Kartoffelfuselöl etc.

Die eiweissartigen Verbindungen unterliegen für sich an der Luft sehr bald dem Verwesungsprocesse und geben den Anstoss zur Uebertragung desselben auf andere mit ihnen in Berührung befindliche Molecüle. So oxydirt sich der Weingeist bei Gegenwart verwesender eiweissartiger Verbindungen und atmosphärischer Luft zu Essigsäure, wie unter der Mitwirkung des Platinschwarzes

(Essiggährung). Der verwesende eiweissartige Körper wird in diesem Falle Essigmutter genannt. Bei der Schnellessigfabrikation, bei welcher der verdünnte Weingeist über Hobelspäne fliesst, wird derselbe durch den Sauerstoff der Luft unter Vermittlung des auf der Oberfläche der Späne vor sich gehenden Verwesungsprocesses oxydirt; auch hier bildet sich zunächst Aldehyd.

Bei der Verwesung des Holzes geht der Anstoss ebenfalls von den vorhandenen Proteïnkörpern aus und wird von diesen auf die Cellulose übergetragen. Der Sauerstoff der Luft oxydirt einen Theil des Wasserstoffs der Cellulose zu Wasser, und gleichzeitig trennen sich von den Bestandtheilen derselben Kohlenstoff und Sauerstoff in Form von Kohlensäure. Je weiter die Verwesung fortschreitet, desto mehr verliert das Holz seinen Zusammenhang und an Kohlenstoff relativ reichere Molecüle bleiben zurück:

$$1)\ C^{12}H^{10}O^{10}\ \text{(Cellulose)} + 2O = \begin{cases} C^{11}H^{8}O^{8} = \text{Verwesungsprodukt} \\ H^{2}O^{2} = 2\ \text{Mol. Wasser} \\ C\quad O^{2} = 1\ \text{„ Kohlensäure,} \end{cases}$$

ferner:

$$2)\ C^{11}H^{8}O^{8}\ \text{(Verwesungsprodukt)} + 2O = \begin{cases} C^{10}H^{6}O^{6} = \text{Verwesungsprodukt} \\ H^{2}O^{2} = 2\ \text{Mol. Wasser} \\ C\quad O^{2} = 1\ \text{„ Kohlensäure.} \end{cases}$$

Man sieht, dass je nachdem die Verwesung weiter fortschreitet, der zurückbleibende Körper eine andere Zusammensetzung besitzt, und zuletzt reine Kohle zurückbleiben müsste:

$$3)\ C^{10}H^{6}O^{6}\ \text{(Verwesungsprodukt von Nr. 2)} + O^{6} = \begin{cases} C^{7} = 7\ \text{At. Kohle} \\ H^{6}O^{6} = 6\ \text{Mol. Wasser} \\ C^{3}\quad O^{6} = 3\ \text{„ Kohlensäure.} \end{cases}$$

Es kann demnach dieser Vorgang ebenfalls als ein Verkohlungsprocess bezeichnet werden, welcher in seinem Princip mit der Meilerverkohlung übereinstimmt. Der Verwesungsprocess erreicht aber diesen Grad niemals, sondern es wird hiebei ebensowenig reine Kohle abgeschieden, als bei der Verkohlung unter Anwendung einer höhern Temperatur.

Die übrigen im Holze befindlichen Körper durchlaufen gleichfalls mehr oder weniger den Verwesungsprocess, und die zurückbleibenden Produkte finden sich mit den Verwesungsprodukten

der Cellulose gemengt. Einzelne im Holze vorkommende schwer oxydirbare Verbindungen, wie z. B. die Harze, widerstehen lange der Verwesung und finden sich daher unter den Verwesungsprodukten ziemlich unverändert.

Tritt zu einem faulenden Körper der Sauerstoff der Luft, oder findet sich ersterer mit einer leicht reducirbaren Verbindung in Berührung, so geht die Fäulniss in Verwesung über, die Fäulniss ist daher ein mächtiger Reductionsprocess; so wird schwefelsaurer Kalk mit faulenden Körpern in Berührung zu Schwefelcalcium reducirt, desgleichen schwefelsaures Eisenoxydul zu Schwefeleisen, ferner blauer oxydirter Indigo zu farblosem reducirtem (von dieser Reduction wird in der Waidküpe Anwendung gemacht); in gleicher Weise reducirt sich Aepfelsäure ($C^4 H^3 O^5$) in Berührung mit faulenden Körpern zu Bernsteinsäure ($C^4 H^3 O^4$) etc.

Das durch die Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Körper entstandene Ammoniak, sowie die gepaarten Ammoniake bilden bei eintretendem Verwesungsprocess, besonders bei Gegenwart basischer Metalloxyde, salpetersaure Salze (Salpeterbildung).

Unter Vermoderung versteht man endlich einen unter Wasser vor sich gehenden Zersetzungsprocess, wobei der Sauerstoff der Luft nicht ausgeschlossen ist, sondern nur beschränkten Zutritt hat, somit ist die Vermoderung ein combinirter Fäulniss- und Verwesungsprocess.

Die Steinkohlen, Braunkohlen, der Torf, die in der Dammerde sich findenden sogenannten humusartigen Körper sind die Ueberreste pflanzlicher Organismen, welche die angegebenen Zersetzungsprocesse durchlaufen haben.

Conservirung des Holzes.

Nach den oben entwickelten Ursachen des Eintritts der Verwesung und der Fäulniss haben die verschiedenen angewandten Methoden der Conservirung des Holzes folgendes Principielle im Auge:

1) Abhaltung des Sauerstoffs als desjenigen Körpers, welcher den Anstoss zur Fäulniss gibt uud auf dem der Process der Verwesung beruht; so wirken Anstriche mit Farben, die Firnisse etc.

2) Entfernung der gelösten eiweissartigen Verbindungen durch Auslaugen mit Wasser, indem die Hölzer in

fliessendes Wasser gelegt oder mit Wasserdampf behandelt werden. Hierher gehört auch das Verfahren von *Payne*, nach welchem der vorhandene Saft durch Herstellung eines luftverdünnten Raumes ausgezogen, dann eine Lösung von Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium und endlich Eisenvitriollösung eingepresst wird. Diese Salze zersetzen sich gegenseitig, und das entstehende Schwefeleisen und der schwefelsaure Baryt oder Kalk werden in den Poren des Holzes abgelagert.

3) Ueberführung der eiweissartigen Körper in Verbindungen, welche der Fäulniss und Verwesung nicht unterworfen sind. Hierzu verwendete Substanzen sind: Sublimat (diese Methode wird nach ihrem Entdecker *Kyan* Kyanisiren genannt), Chlorzink, Kupfer- und Eisenvitriol, Kochsalz, kreosothaltiges, essigsaures (sogenanntes holzessigsaures) Eisenoxyd (Verfahren von *Boucherie*) etc.

Anstriche mit Theer, oberflächliches Verkohlen des Holzes wirken so, dass der Sauerstoff der Luft abgehalten wird, ferner aber auch durch die im Theer enthaltenen und durch die Verkohlung entstehenden fäulnisswidrigen Substanzen.

Salpeterbildung und Gewinnung des Kalisalpeters.

An manchen Orten der Erdoberfläche finden sich bedeutendere Anhäufungen des salpetersauren Kalis und Natrons, gemengt mit andern salpetersauren Salzen, insbesondere des Kalks und der Bittererde.

Höchst merkwürdig ist das massenhafte Vorkommen des salpetersauren Natrons in Peru und Chili, welches nach der Analyse von *Hofstetter* folgende Bestandtheile zeigt:

salpetersaures Natron .	94,29
„ Kali . .	0,43
salpetersaure Bittererde	0,86
Kochsalz	1,99
schwefelsaures Kali . .	0,24
Feuchtigkeit	1,99
unlösliche Theile . .	0,20
	100,00

Das salpetersaure Kali findet sich zwar sehr verbreitet, doch zeigt es nirgends ein so lagerhaftes Vorkommen.

Die salpetersauren Salze der alkalischen Erden bilden sich ferner aber fortwährend durch einen combinirten Fäulniss- und Verwesungsprocess. Durch den erstern entstehen aus den stickstoffhaltigen organischen Substanzen Ammoniak und gepaarte Ammoniake, durch den letztern werden diese bei Gegenwart basischer Oxyde der Alkalien und alkalischen Erden zu Salpetersäure oxydirt, wie dieses die direkten Versuche von *Kuhlmann* zeigen, welcher einen Strom von Ammoniakgas und feuchter atmosphärischer Luft über Kreidestücke, welche mit einer Lösung von Kalihydrat befeuchtet waren, leitete, wobei sich bedeutende Quantitäten von salpetersaurem Kali bildeten.

Die sogenannte künstliche Erzeugung der salpetersauren Salze in den Salpeterplantagen wird durch Häufung der Bedingungen der Salpeterbildung bewirkt; diese Bedingungen sind:

1) faulende organische stickstoffhaltige Substanzen,
2) Gegenwart der Alkalien und alkalischen Erden,
3) Zutritt des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft,
4) ein gewisser Feuchtigkeitsgrad,
5) eine nicht zu niedere Temperatur.

Der durch Sammeln gewonnene, natürlich sich vorfindende Salpeter wird Kehrsalpeter, Gayerde oder Gaysalpeter genannt.

Die Gewinnung des Salpeters aus der Salpetererde umfasst folgende Operationen:

1) Auslaugen der Salpetererde,

wobei so wenig Wasser als nur möglich zu verwenden ist. Die sämmtlichen vorhandenen salpetersauren Salze, desgleichen die Chlormetalle und gewisse schwefelsaure Salze, humose Körper und kleine durch die Kohlensäure des angewandten Wassers gelöste Mengen von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Bittererde lösen sich hierbei auf; so fand *Davy,* dass sich von 100 Theilen einer bengalischen Salpetererde

salpetersaures Kali	8,3 %
salpetersaurer Kalk	3,7 „
schwefelsaurer Kalk	0,8 „
Kochsalz	0,2 „

lösten, somit 87 % ungelöst blieben.

2) Umwandlung der vorhandenen salpetersauren Salze in salpetersaures Kali (Brechen der Lauge).

Die hierbei angewandten Substanzen werden „Bruch“ genannt, und zwar verwendet man hierzu kohlensaures Kali (Pottasche), schwefelsaures Kali oder Chlorkalium und schwefelsaures Natron.

a) Bei Anwendung des kohlensauren Kalis geben der vorhandene salpetersaure Kalk und die salpetersaure Bittererde salpetersaures Kali, kohlensauren Kalk und kohlensaure Bittererde (CaO, NO^5 und $MgO, NO^5 + 2KO, CO^2 = 2KO, NO^5, CaO, CO^2$ und MgO, CO^2). Die in der Rohlauge befindlichen Salze Chlorcalcium und Chlormagnium geben hierbei gleichfalls Chlorkalium nebst kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Bittererde, wodurch ein grösserer Aufwand von dem so werthvollen kohlensauren Kali entsteht. Die kohlensauren alkalischen Erden bilden, als im Wasser unlösliche Substanzen, einen weissen, pulverigen Niederschlag, von dem die Flüssigkeit, nachdem sie sich geklärt hat, abgeschöpft oder abgelassen wird.

b) Das Brechen mit schwefelsaurem Kali beruht darauf, dass dieses sich mit dem salpetersauren Kalk und der salpetersauren Bittererde zersetzt und salpetersaures Kali nebst schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurer Bittererde gebildet werden. Da aber der entstehende schwefelsaure Kalk kein in Wasser unlösliches, sondern nur ein schwerlösliches Salz ist, so müssen bei diesem Verfahren concentrirtere Laugen angewendet werden, wobei eine gewisse Menge von Gyps in Lösung bleibt und beim Abdampfen der Lauge allmählig abgeschieden wird. Zur Entfernung der in der Lauge entstandenen, in Wasser leicht löslichen schwefelsauren Bittererde wird eine gewisse Quantität von Kalkmilch hinzugefügt, wodurch wiederum schwefelsaurer Kalk und in Wasser unlösliches Bittererdehydrat entstehen ($MgO, SO^3 + HO, CaO = HO, MgO + CaO, SO^3$).

c) Brechen mit Chlorkalium und schwefelsaurem Natron. Entweder kann man hierbei das schwefelsaure Natron zusetzen, wodurch salpetersaures Natron nebst schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurer Bittererde gebildet werden, dann die Bittererde durch Kalkmilch abscheiden, wie im vorigen Fall, und

endlich durch Zusatz von Chlorkalium die Bildung von salpetersaurem Kali und Chlornatrium veranlassen. Es treten dabei folgende drei Reactionen ein:

1) $\dot{C}a\dot{\dddot{N}} + \dot{M}g\dot{\dddot{N}} + 2\,\dot{N}a\dddot{S} = 2\,\dot{N}a\dot{\dddot{N}} + \dot{C}a\dddot{S} + \dot{M}g\dddot{S}$,

2) $\dot{M}g\dddot{S} + \dot{H}\dot{C}a = \dot{C}a\dddot{S} + \dot{H}\dot{M}g$,

3) $\dot{N}a\dot{\dddot{N}} + KCl = \dot{K}\dot{\dddot{N}} + NaCl$.

Die Bittererde kann aber auch zuerst durch Kalkmilch abgeschieden und dann erst ein Gemenge von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron zu gleichen Molecülen *) hinzugefügt werden, welches sich dann wie ein Gemenge von Chlornatrium und schwefelsaurem Kali verhält.

3) Krystallisation des Rohsalpeters.

Die Lauge wird nun durch Abdampfen concentrirt; hierbei zeigen sich folgende Erscheinungen:

a) die freie Kohlensäure des Auflösungswassers verdunstet, dadurch fällen sich die gelösten kohlensauren Salze der alkalischen Erden (Kalk und Bittererde);

b) die gelösten organischen humosen Substanzen oxydiren sich zum Theil, werden hierbei unlöslich und bilden auf der siedenden Flüssigkeit einen Schaum, welcher abgenommen wird;

c) in dem Maasse, als die Lauge concentrirter wird, verliert der gelöste schwefelsaure Kalk sein Lösungswasser und scheidet sich ab;

d) beim spätern Verlauf des Eindampfens scheidet sich auch ein Theil des Kochsalzes ab und wird herausgezogen.

Hat die Lauge endlich diejenige Concentration erreicht, dass eine herausgenommene Probe krystallinisch erstarrt (Gaare), so lässt man sie sich ruhig klären, schöpft dann die klare Flüssigkeit in kupferne Krystallisirgefässe, und lässt krystallisiren. Nach vollendeter Krystallisation entfernt man die Mutterlauge und verwendet sie zum nächsten Sud.

4) Raffiniren des Rohsalpeters.

Der Rohsalpeter ist durch humose Substanzen gelb bis braun

---

*) Für 74,5 Gewichtstheile Chlorkalium 71 Gewichtstheile wasserfreies oder 161 Gewichtstheile krystallisirtes schwefelsaures Natron.

gefärbt und mehr oder weniger durch Chlornatrium und Chlorkalium verunreinigt. Um aus demselben einen reinen Salpeter zu gewinnen, benützt man die ungleiche Löslichkeit dieser drei Salze in Wasser, wobei die Löslichkeit

des Salpeters .	in 100 Th. Wasser von 0° bis 100° von	12—335 Th.
„ Chlorkaliums	„ „ „ „ „ „ „ „ „	29— 57 „
„ Chlornatriums	„ „ „ „ „ „ „ „ „	36— 40 „

zunimmt.

Ferner bewirkt man die Abscheidung der humosen Substanzen durch Leim und sucht den Salpeter in möglichst kleinen Krystallen zu erhalten, welche endlich noch einem Waschprocess unterworfen werden.

Zum Auflösen des Rohsalpeters nimmt man daher höchstens diejenige Menge von siedendem Wasser, welche nothwendig sein würde, um sämmtlichen Salpeter zu lösen, wenn er vollkommen rein wäre; da aber dieses nicht der Fall ist, so bleibt ein Theil des Chlornatriums, dessen Löslichkeit in Wasser mit der steigenden Temperatur desselben nur unbedeutend zunimmt, ungelöst. Z. B. um 1 Centner reinen Salpeter in siedendem Wasser zu lösen, braucht man 29 Pfund des letzteren; gesetzt nun der Rohsalpeter wäre durch 15% Chlornatrium und 5% Chlorkalium verunreinigt, so bestünde die Masse aus:

Salpeter . .	= 80	Pfunde
Chlornatrium	= 15	„
Chlorkalium	= 5	„
	100	Pfunde.

29 Pfunde siedendes Wasser vermögen aber zu lösen:

Salpeter . .	= 97,1	Pfunde
Chlornatrium	= 11,6	„
Chlorkalium	= 16,5	„

somit wird sämmtlicher Salpeter und sämmtliches Chlorkalium in Lösung gehen, dagegen 3, 4 (15 — 11,6) Pfunde Kochsalz ungelöst zurückbleiben; diese werden durch Ausschöpfen entfernt.

Der siedenden Lauge wird aufgelöster Leim zugefügt, welcher mit den vorhandenen humosen Substanzen eine unlösliche Verbindung bildet, welche als Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidet und abgenommen wird.

Nachdem die Lauge sich geklärt hat, wird sie in kupferne Krystallisirgefässe geschöpft und, sobald die Krystallisation beginnt, durch fortwährendes Umrühren die Bildung nur sehr kleiner Krystalle (Salpetermehl) bewirkt.

Nimmt man nun an, dass die Lauge bis auf 12° sich abgekühlt habe, und dass

100 Theile Wasser von 12° 22 Theile Salpeter,
„ „ „ „ „ 36 „ Chlornatrium,
„ „ „ „ „ 35 „ Chlorkalium

lösen, so würden die 29 vorhandenen Pfunde Wasser von 12°:

6,4 Pfunde Salpeter,
10,4 „ Chlornatrium,
10,1 „ Chlorkalium,

gelöst erhalten, und diese Quantitäten von Salzen in der Mutterlauge zurückbleiben, dagegen:

73,6 Pfunde Salpeter und
1,9 „ Chlornatrium

herauskrystallisiren, somit der erhaltene raffinirte Salpeter durch 1,7 % Kochsalz verunreinigt sein.

Durch nochmalige Umkrystallisation eines solchen Salpeters aus möglichst wenigem siedenden Wasser kann er ganz frei von Krystallen des Chlornatriums erhalten werden, indem dieses in der Mutterlauge gelöst zurückbleibt.

Um nun das erhaltene Salpetermehl von der anhängenden chlornatriumhaltigen Mutterlauge zu befreien, wird es mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter gewaschen, d. h. durch das Aufgiessen derselben die Mutterlauge verdrängt. Es geschieht dieses in Kästen mit doppeltem Boden, von denen der obere siebartig durchbohrt ist; auf diesen wird das Salpetermehl gebracht und mit der Salpeterlösung übergossen (siehe Fig. 116).

Prüfung des Salpeters.

1) Die von *G. Schwarz* angegebene sogenannte schwedische Methode. Der Salpeter wird geschmolzen in Blechkästchen zu Kuchen von mindestens 1″ Dicke gegossen, und diese auf dem Bruch untersucht. Bei reinem Salpeter ist dieser grobstrahlig, bei einer Verunreinigung durch 1,5% Chlornatrium schon

weniger; bei 2,5 % zeigt sich in der Mitte des Salpeters ein Streifen, welcher nicht strahlig ist; bei 3,5% zeigt der Bruch nur noch an den Kanten, und bei einem noch grössern Gehalte an Kochsalz gar keine strahlige Beschaffenheit mehr.

2) Die in Frankreich früher übliche Methode von *Riffaut.* Der trockene Salpeter wird mit einer gesättigten Lösung von reinem Salpeter in Wasser gewaschen, wobei diese keinen Salpeter mehr aufzunehmen vermag, wohl aber die vorhandenen Chloride. Ihre Menge wird aus dem Gewichtsverlust des Salpeters berechnet.

3) Methode von *Gay-Lussac.* Der Salpeter wird mit der Hälfte seines Gewichts an Kohle und 4 Gewichtstheilen Kochsalz (dieses wird nur zugesetzt um die Reaction zu mässigen) gemengt und geglüht. Hierbei geht das salpetersaure Kali in kohlensaures über; die Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt und durch den Zusatz von Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an Säure (titrirte Probesäure) der Gehalt an Kali gefunden, indem 1 Mol. Schwefelsäurehydrat (49) 1 Mol. Kali (47) und dieses 1 Mol. Salpeter (101) entspricht.

4) Oesterreichische, von *Huss* angegebene Methode. Diese gründet sich auf die grössere Löslichkeit des Salpeters im Wasser von steigender Temperatur und somit umgekehrt auf verminderte Löslichkeit bei sinkender. Es wird hierbei nach Vorschrift 10 Loth Salpeter in 25 Loth Wasser von ungefähr 50° (45° R.) gelöst, und unter beständigem Umrühren an einem in die Lösung gebrachten in Viertelsgrade getheilten Thermometer die Temperatur genau beobachtet, wann die ersten Krystalle anschiessen. Aus folgender Tabelle ergibt sich der Gehalt an Salpeter:

Tabelle zur Untersuchung des Salpeters auf seinen Gehalt an reinem salpetersaurem Kali.

Bei nachstehenden Temperaturgraden	sind 100 Gewichtstheile Wassers mit folgenden Gewichtstheilen reinen Salpeters gesättigt,	folglich sind in 100 Gewichtstheilen des untersuchten Salpeters an reinem salpetersauren Kali enthalten	Bei nachstehenden Temperaturgraden	sind 100 Gewichtstheile Wassers mit folgenden Gewichtstheilen reinen Salpeters gesättigt,	folglich sind in 100 Gewichtstheilen des untersuchten Salpeters an reinem salpetersauren Kali enthalten
8	22,27	55,7	14¼	30,00	75,0
8¼	22,53	56,3	14½	30,36	75,9
8½	22,80	57,0	14¾	30,72	76,8
8¾	23,00	57,7	15	31,09	77,7
9	23,36	58,4	15¼	31,46	78,6
9¼	23,64	59,1	15½	31,83	79,6
9½	23,92	59,8	15¾	32,21	80,5
9¾	24,21	60,5	16	32,50	81,5
10	24,51	61,3	16¼	32,97	82,4
10¼	24,81	62,0	16½	33,36	83,4
10½	25,12	62,8	16¾	33,75	84,4
10¾	25,41	63,5	17	34,15	85,4
11	25,71	64,3	17¼	34,55	86,4
11¼	26,02	65,0	17½	34,96	87,4
11½	26,32	65,8	17¾	35,38	88,4
11¾	21,64	66,6	18	35,81	89,4
12	26,96	67,4	18¼	36,25	90,6
12¼	27,28	68,2	18½	36,70	91,7
12½	27,61	69,0	18¾	37,15	92,9
12¾	27,94	69,8	19	37,61	94,0
13	28,27	70,7	19¼	38,08	95,2
13¼	28,61	71,5	19½	38,55	96,2
13½	28,95	72,4	19¾	39,09	97,6
13¾	29,30	73,2	20	39,51	98,8
14	29,65	74,1	20¼	40,00	100,0

5) Methode von *Pelouze*. Diese beruht auf folgenden Reactionen:

a) dass das salpetersaure Kali durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure in der Siedhitze zersetzt wird, wodurch Salpetersäure frei wird;

b) dass die Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure sich in

Chloruntersalpetersäure, freies Chlor und Wasser umsetzt (Königswasser)

$$N O^5 + 3 H Cl = N \begin{matrix} O^2 \\ Cl^2 \end{matrix} + 3 H O + Cl;$$

c) dass, wenn in einer Flüssigkeit, in welcher diese Reactionen vor sich gehen, auch Eisenchlorür vorhanden ist, dieses durch das freie Chlor und durch das Chlor der Chloruntersalpetersäure in Eisenchlorid übergeführt wird, wobei Stickoxyd abgeschieden wird

$$6 Fe Cl + N \begin{matrix} O^2 \\ Cl^2 \end{matrix} + Cl = 3 Fe^2 Cl^3 + N O^2.$$

d) Endlich: dass Eisenchlorür (10 Mol.) durch Uebermangansäure (1 Mol.) bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure (7 Mol.) ebenfalls in Eisenchlorid übergeführt wird, wobei ausserdem Manganchlorür (2 Mol.) und Wasser (7 Mol.) entstehen:

$$10 Fe Cl + Mn^2 O^7 + 7 H Cl = 5 Fe^2 Cl^3 + 2 Mn Cl + 7 H O.$$

Löst man daher eine gewisse Menge von Eisen in Form von ganz feinem Klavierdraht in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, fügt dann eine gewisse Menge des getrockneten, zu untersuchenden Salpeters hinzu und kocht, bis sämmtliches entstandenes Stickoxydgas entwichen ist, so wird eine dem zugesetzten Salpeter entsprechende Menge von Eisenchlorür in Eisenchlorid übergeführt und zwar für je 1 Mol. Salpeter (101 Gewichtstheile) 6 Mol. Eisenchlorür, welche 6 At. Eisen ($6 \cdot 28 = 168$ Gewichtstheile Eisen) enthalten. Hat man daher diese beiden Körper genau in dem angegebenen Gewichtsverhältniss angewendet und ist der Salpeter vollkommen rein, so wird nach Vollendung der Reaction sich kein Eisenchlorür mehr in der Lösung befinden, wohl aber, wenn dieses nicht der Fall ist, und zwar wird die Menge mit der grösseren Verunreinigung des Salpeters zunehmen. Die Menge des zurückgebliebenen Eisenchlorürs wird nun durch eine Lösung von übermangansaurem Kali *) bestimmt, zuvor muss aber diese auf ihren Gehalt geprüft (titrirt) werden. Zu diesem Zweck löst man 1 Grm. Klavierdraht in Salzsäure auf, verdünnt die Lösung in einem Kolben etwa bis zu dem Raum eines Liters und setzt nun von der Lösung des übermangansauren Kalis, welche sich in

*) Die Darstellung dieses Salzes siehe Seite 189.

einem nach Cubik-Centimetern graduirten, mit einem Ausflussrohr versehenen Tropfglase *(Bürette)*, siehe Fig. 117, befindet, tropfenweise zu, bis die Farbe des übermangansauren Kalis nicht mehr verschwindet und die Lösung einen schwachen Stich ins Rothe angenommen hat. Diejenige Eisenmenge, welche der verbrauchten Anzahl C.C. von übermangansaurem Kali entspricht, bezeichnet man mit t.

Zur Untersuchung wendet man 0,5 Grm. Salpeter an; diese vermöchten 0,831 Eisen $\left(\frac{168\ (= 6\ \text{Mol. Fe}) \cdot 0{,}5}{101\ \ (= 1\ \text{Mol. } \dot{\text{K}}\dddot{\text{N}})}\right)$, welche sich in Form von Eisenchlorür befinden, in Eisenchlorid überzuführen. Zweckmässiger nimmt man aber eine grössere Quantität und zwar etwa 1 Grm., löst dieses in Salzsäure auf, setzt den Salpeter zu, kocht, verdünnt bis zu 1 Liter und fügt nun von der Lösung des übermangansauren Kalis bis zur Vollendung der Reaction hinzu. Die den verbrauchten Bürettengraden entsprechende Eisenmenge zieht man von dem angewendeten 1,0 Grm. Eisen ab und bezeichnet die dadurch erhaltene Menge mit $t - a$. Die Bürettengrade, welche weniger nothwendig waren als bei der ersten Titration, entsprechen demjenigen Theil des Eisens, welcher durch den zugesetzten Salpeter in Eisenchlorid übergeführt wurde.

Gesetzt, 1 Grm. Eisen ($= t$) hätte zur Vollendung der Reaction 126 C. C. übermangansaures Kali gebraucht, dieselbe Menge aber nach dem Zusatz des Salpeters nur 22 C. C., so entsprechen dieselben 0,174 Grm. Eisen $\left(= \frac{1{,}0 \cdot 22}{126}\right)$; somit wären 0,826 Grm. ($1{,}0 - 0{,}174 = t - a$) Eisen als Eisenchlorür durch die Salpetersäure von 0,5 Grm. Salpeter in Eisenchlorid übergeführt worden; nun entsprechen 0,831 Eisen 0,5 chemisch reinem, somit 100 % enthaltendem Salpeter und demnach 0,826 Grm. 99,4 % Salpeter, und die allgemeine Formel für die Berechnung wäre:

$$x = \frac{100 \cdot t - a}{t} \left(\frac{100 \cdot 0{,}826}{0{,}831}\right) \text{*)}$$

*) Diese Methode für die Salpeterbestimmung ist aber nicht sicher, weil die Voraussetzung, dass die Salpetersäure 2 At. Sauerstoff zur Oxydation abgebe und sich zu Stickoxyd reducire, nicht vollkommen eintrifft, sondern unter Umständen diese

6) Die genaueste Methode der Prüfung des raffinirten Salpeters auf den Grad seiner Verunreinigung durch Chlorverbindungen besteht in der Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd, welches damit eine Fällung von Chlorsilber bewirkt (siehe S. 201). Bei der Annahme, dass ein zur Pulverfabrikation tauglicher Salpeter höchstens $^1/_{3000}$ (0,033 %) Chlormetall (Chlornatrium) enthalten dürfe, beträgt dieses für 10 Grm. Salpeter 0,0033 Grm. Chlormetalle. Nun verhalten sich die Gewichte der Molecüle Chlornatrium (58,5) und salpetersaures Silberoxyd (170) $\left(\frac{170 \cdot 0{,}0033}{58{,}5}\right)$ wie 0,0033 : 0,0096.

Löst man daher 0,0096 Grm. salpetersaures Silberoxyd in Wasser auf und setzt dasselbe zu einer Lösung von 10 Grm. Salpeter in Wasser, so wird, wenn die Verunreinigung des Salpeters genau $^1/_{3000}$ betrug, sämmtliches Chlor als Chlorsilber gefällt und die abfiltrirte klare Flüssigkeit weder bei einem weitern Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, noch bei einem von einer Lösung von Chlornatrium einen Niederschlag geben. Beträgt aber die Verunreinigung mehr als $^1/_{3000}$, so wird in der abfiltrirten Lösung salpetersaures Silberoxyd wiederum eine Trübung von entstehendem Chlorsilber bewirken. Ist hingegen die Verunreinigung geringer als $^1/_{3000}$, so muss die filtrirte Flüssigkeit natürlich salpetersaures Silberoxyd gelöst enthalten, weil nicht genug Chlornatrium vorhanden war, um alles Silber als Chlorsilber zu fällen. In diesem Falle entsteht in der Lösung eine Trübung von Chlorsilber, wenn man einen Tropfen einer Lösung von Chlornatrium hinzufügt.

Zur Darstellung einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nimmt man eine bestimmte Menge, z. B. 1 Grm. des trockenen Salzes, und löst sie in derjenigen Anzahl von C.C. Wasser (1 C.C. = 1 Grm.), welche man als Quotient durch die Division der angewandten Menge von salpetersaurem Silberoxyd durch 0,0096 erhält, also für 1 Grm. salpetersaures Silberoxyd

---

Reduction nur bis zur salpetrigen Säure gehen kann, oder auch wohl dass die Salpetersäure 5 At. Sauerstoff abgibt, somit Stickgas abgeschieden wird. Die Titration mit übermangansaurem Kali ist aber eine vortreffliche Methode zur quantitativen Bestimmung des Eisens. (Methode von *Marguerite.*)

104 C.C. oder Grm. Wasser. Von dieser Lösung wird dann 1 C.C. zu der Lösung von 10 Grm. Salpeter in Wasser gesetzt.

7) Prüfung des Salpeters auf einen Gehalt von Natronsalpeter. Diese ist wichtig, weil das salpetersaure Natron ein Salz ist, welches an feuchter Luft eine bedeutende Quantität Wasser anzieht. Die einzige genaue Prüfungsweise besteht darin, dass man das Kali als Kaliumplatinchlorid bestimmt (siehe S. 217). Der gewogene Salpeter wird in Wasser gelöst, Chlorwasserstoffsäure zugefügt, dann ein Ueberschuss von Platinchlorid; hierauf wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann der Rückstand mit verdünntem Weingeist behandelt. Dieser löst das im Ueberschuss zugesetzte Platinchlorid und das Natriumplatinchlorid, wenn Natron vorhanden war; das Kaliumplatinchlorid bleibt ungelöst. Dieses wird auf ein kleines bei 100° getrocknetes Filtrum abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen, getrocknet und gewogen.

Das Gewicht eines Mol. Salpeters entspricht dem Gewichte von 1 Mol. Kaliumplatinchlorid, somit das angewandte Gewicht Salpeter z. B. 0,5 Grm.

$$1 \text{ Mol. Salpeter} \begin{cases} K = 39 \\ N = 14 \\ O^6 = 48 \\ \hline 101 \end{cases} : 1 \text{ Mol. Kalium-platinchlorid} \begin{cases} K = 39 \\ Pt = 98{,}5 \\ Cl^3 = 106{,}5 \\ \hline 244 \end{cases} = 0{,}5 : 1{,}2.$$

Wendet man daher zu jedem Versuche 0,5 Grm. Salpeter an, so muss man 1,2 Grm. Kaliumplatinchlorid erhalten (p) und diese Gewichtsmenge entspricht chemisch reinem Salpeter, also 100 %; bezeichnet man nun die wirklich erhaltene Menge mit $p - a$, so wäre die allgemeine Formel für die Berechnung:

$$x = \frac{100 \cdot p - a}{p}$$

Ausgehend von der Eigenschaft des Natronsalpeters, an feuchter Luft bis zu 25 % Wasser anzuziehen, wobei reiner Kalisalpeter nur eine höchst geringe Spur aufnimmt, hat man in der preussischen Artillerie Versuche über die von verschiedenen Gemengen dieser beiden Salze angezogenen Wassermengen angestellt

und benutzt die gewonnenen Daten zur Prüfung des Kalisalpeters auf seinen Gehalt an Natronsalpeter. Man fand hierbei, dass

Gemenge mit	0,5%	—1%	— 3%	— 5%	—10%	Natronsalpeter
nach 14 Tagen	2,5%	—4%	—10%	—12%	—19%	Wasser anzogen.

Alkohole, Aetherarten, Aldehyde.

Unter dem Namen Alkohole versteht man eine homologe Reihe organischer Molecüle, welche die Oxydhydrate einer homologen Reihe zusammengesetzter Radikale (Alkoholradikale) sind. In folgendem Verhalten stimmen letztere überein:

1) Sie besitzen die allgemeine Formel $C^n H^{n+1}$. Z. B. Aethyl: $C^4 H^5$.

2) Sie verbinden sich mit Sauerstoff ($C^n H^{n+1} O$) zu basischen Verbindungen, welche Aetherarten genannt werden; z. B. Aethyloxyd oder gewöhnlicher Aether ($C^4 H^5 O$).

3) Die Hydrate dieser Aetherarten sind die Alkohole; z. B. Aethyloxydhydrat ($C^4 H^5 O, H O$), der gewöhnliche Weingeist.

4) Die Aetherarten bilden mit den Sauerstoffsäuren neutrale Verbindungen, welche den Sauerstoffsalzen entsprechen. Desgleichen bilden die Aetherradikale mit den Haloïden den Haloïdsalzen correspondirende Molecüle. Diese beiden salzartigen Verbindungen werden zusammengesetzte Aetherarten genannt; z. B. schwefelsaures Aethyloxyd ($C^4 H^5 O, S O^3$) und Chloraethyl ($C^4 H^5, Cl$).

5) Mit einzelnen stärkeren Säuren bilden die Aetherarten auch saure Verbindungen, welche Aethersäuren heissen; z. B. Aetherschwefelsäure ($C^4 H^5 O, S O^3 + H O, S O^3$). In diesen kann das vorhandene Wassermolecül durch ein Metalloxyd ersetzt werden; z. B. ätherschwefelsaurer Baryt ($C^4 H^5 O, S O^3 + Ba O, S O^3$).

6) Mit Schwefel bilden die Alkoholradikale Schwefelver-

bindungen; z. B. Schwefelaethyl (C^4H^5S), und diese mit Schwefelwasserstoff Sulfhydrate; z. B. Schwefelaethylschwefelwasserstoff ($C^4H^5S + HS$).

7) Durch Elimination zweier Atome Wasserstoff aus den Alkoholmolecülen, z. B. durch Oxydation (siehe Entstehung des knallsauren Silberoxyds, S. 304) bilden sich neue Molecüle, welche Aldehyde (siehe S. 310) genannt werden. Die Aldehyde sind aber die Oxydhydrate neuer Radikale, welchen die allgemeine Formel (C^nH^{n-1}) zukommt; so ist der Aldehyd des gewöhnlichen Weingeistes das Oxydhydrat des Acetyls (HO, C^4H^3O).

8) Durch höhere Oxydation dieser Aldehydradikale entstehen diejenigen Säuren, deren Hydrate die allgemeine Formel ($C^nH^nO^4$) besitzen und welche auch unter der Bezeichnung: fette Säuren (siehe S. 289) unterschieden wurden. Somit entspricht eine jede dieser Säuren einem Aldehyd, einem Aether und einem Alkohol.

Die Alkohole entstehen:

1) bei der Gährung des Zuckers; so der Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- und Capronalkohol:

1 Mol. Traubenzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$)	2 Mol.	Aethylalkohol ($C^4H^6O^2$)	=	$C^8\ H^{12}O^4$
	4 „	Kohlensäure .	=	$C^4\ O^8$
				$C^{12}H^{12}O^{12}$

oder:

1 Mol. Traubenzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$)	1 Mol.	Butylalkohol .	=	$C^8\ H^{10}O^2$
	2 „	Wasser. . .	=	H^2O^2
	4 „	Kohlensäure .	=	$C^4\ O^8$
				$C^{12}H^{12}O^{12}$

ferner:

2 Mol. Traubenzucker ($C^{24}H^{24}O^{24}$)	1 Mol.	Aethylalkohol	=	$C^4\ H^6\ O^2$
	2 „	Propylalkohol ($C^6H^8O^2$)	=	$C^{12}H^{16}O^4$
	2 „	Wasser . .	=	$H^2\ O^2$
	8 „	Kohlensäure .	=	$C^8\ O^{16}$
				$C^{24}H^{24}O^{24}$

oder:

2 Mol. Traubenzucker ($C^{24}H^{24}O^{24}$)	1 Mol.	Amylalkohol .	=	$C^{10}H^{12}O^{2}$
	1 „	Propylalkohol	=	$C^{6}H^{8}O^{2}$
	4 „	Wasser . .	=	$H^{4}O^{4}$
	8 „	Kohlensäure .	=	$C^{8}O^{16}$
				$C^{24}H^{24}O^{24}$

oder:

2 Mol. Traubenzucker ($C^{24}H^{24}O^{24}$)	1 Mol.	Capronalkohol	=	$C^{12}H^{14}O^{2}$
	1 „	Aethylalkohol	=	$C^{4}H^{6}O^{2}$
	4 „	Wasser . .	=	$H^{4}O^{4}$
	8 „	Kohlensäure .	=	$C^{8}O^{16}$
				$C^{24}H^{24}O^{24}$

In allen diesen Fällen werden auf 1 Mol. Traubenzucker 4 Mol. Kohlensäure gebildet.

2) Ferner können die Alkohole durch die Einwirkung des galvanischen Stroms auf die Alkalisalze der fetten Säuren dargestellt werden, indem, unter Bildung von Kohlensäure und Wasser, zunächst die zusammengesetzte Aetherart der angewandten fetten Säure mit dem Aether derjenigen Säure entsteht, welche C^2H^2 weniger enthält als diese. Z. B.:

Valeriansäure	=	$C^{10}H^{10}O^{4}$ und
durch Wasserzersetzung	=	O^{2}
		$C^{10}H^{10}O^{6}$

geben:

1 Mol.	Butyläther .	=	$C^{8}H^{9}O$
2 „	Kohlensäure	=	$C^{2}O^{4}$
1 „	Wasser . .	=	HO
			$C^{10}H^{10}O^{6}$.

Der Butyläther bildet mit 1 Mol. Valeriansäure 1 Mol. valeriansaures Butyloxyd (C^8H^9O, $C^{10}H^9O^3$). Dieses zersetzt sich bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat in valeriansaures Kali und in Butyloxydhydrat, d. h. Butylalkohol; ($C^8H^9O, C^{10}H^9O^3 + HO, KO = KO, C^{10}H^9O^3 + HO, C^8H^9O$).

Von den Alkoholarten wäre der gewöhnliche Weingeist und das Kartoffelfuselöl näher zu besprechen, des Holzgeistes geschah S. 299 bereits Erwähnung.

Weingeist *(Alkohol)*. Dieser nur durch die Gährung

zuckerhaltiger Flüssigkeiten sich bildende Körper wird gewonnen, indem jene im vergohrenen Zustande destillirt werden (Lutter), wobei er aber mehr oder weniger mit Wasser verdünnt erhalten wird. Durch wiederholte Destillation, wobei man die ersten Portionen für sich auffängt, kann er concentrirt werden, weil er flüchtiger als das Wasser ist (rectificirter Weingeist); da aber das Wasser bei allen Temperaturen verdampft, so kann auf diese Weise kein wasserfreier Weingeist gewonnen werden. Um diesen darzustellen, wird der Weingeist mit trockenem kohlensaurem Kali, gebranntem Kalk etc., am besten aber mit Chlorcalcium (sämmtlich Substanzen, welche eine bedeutende Anziehung für das Wasser besitzen) längere Zeit in Berührung gelassen und dann von diesen abdestillirt. Der absolute Weingeist *(Alkohol absolutus)* bildet eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche selbst bei -90^0 nicht erstarrt, sondern nur ölartig wird; spec. Gew. bei $15^0 = 0{,}799$, Siedpunkt $= 78^0$; besitzt einen erfrischenden Geruch, brennenden Geschmack, berauschende Wirkung und ist ein heftiges Gift. Der Weingeist brennt mit blauer, wenig leuchtender Flamme. Der absolute Weingeist zieht aus der Luft Wasser an und mengt sich mit diesem in allen Verhältnissen, das spec. Gewicht der Flüssigkeit erniedrigt sich mit dem grössern Gehalte an Weingeist, so dass aus dem spec. Gewichte einer alkoholischen Flüssigeit ihr Gehalt an Alkohol erkannt werden kann, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

	Spec. Gew.	Alkoholprocente nach dem Volumen:
Wasser .	1,000	0 %
Weingeist	0,988	10 „
„	0,974	20 „
„	0,958	30 „
„	0,939	40 „
„	0,917	50 „
„	0,896	60 „
„	0,872	70 „
„	0,842	80 „
„	0,822	90 „
„	0,809	95 „
„	0,799	100 „

Die weingeistigen Getränke enthalten verschiedene Mengen von Alkohol, so:

	Alkoholprocente nach dem Volumen:
Portwein, Madeira, Xeres	20 —23 %
Rousillon, Malaga, Bordeaux . . .	13 —15 „
Rheinweine	12 —15 „
Champagner	9 —11 „
Deutsche Landweine	7 —10 „
Porter und Ale	4 — 7 „
Bock- und Salvatorbier	$3\frac{1}{2}$— $4\frac{1}{2}$ „
Münchener Bier	3 — $3\frac{1}{2}$ „
Leichtere deutsche Biere	2 — 3 „

Das Kartoffelfuselöl bildet eine farblose, ölige, eigenthümlich riechende, betäubend wirkende, bei 132° siedende Flüssigkeit von 0,825 spec. Gewicht. Auf Papier erzeugt dasselbe einen wieder verschwindenden Fettfleck, ist in Wasser unlöslich, löslich in Weingeist und Aether. Es lässt sich nur schwer entzünden und brennt mit heller russender Flamme.

Aetherbildung.

Aus den Alkoholen bilden sich die Aetherarten, wenn man Substanzen in der Wärme auf dieselben einwirken lässt, welche im Allgemeinen sich durch grosse Verwandtschaft zum Wasser auszeichnen, da die Aetherarten sich von den Alkoholen nur durch 1 Mol. Wasser unterscheiden, welches letztere mehr enthalten. Körper, welche zur Aetherbildung angewendet werden können, sind: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink etc. Der Vorgang besteht aber nicht in einer einfachen Wasserentziehung, sondern darin, dass sich Aetherverbindungen mit den angewandten Körpern bilden, welche aber bei der herrschenden Temperatur und dem vorhandenen überschüssigen Weingeist wieder zerfallen, wobei der Aether frei wird.

Bei der Darstellung des gewöhnlichen Aethers wird concentrirte Schwefelsäure mit Weingeist gemengt, die Flüssigkeit bis zu 140° erwärmt und in dieser Temperatur erhalten, indem man in dem Maasse, als Aether abdestillirt, Weingeist nachfliessen lässt. Hierbei entsteht erst Aetherschwefelsäure (siehe S. 325), diese

zerfällt aber bei der angegebenen Temperatur durch die Einwirkung des vorhandenen Weingeistes in Aether und Schwefelsäure. Letztere bildet mit einer neuen Quantität von Weingeist wieder Aetherschwefelsäure, welche dieselbe Zersetzung erleidet, und so kann durch eine geringe Menge von Schwefelsäure eine bedeutende Quantität von Weingeist in Aether und Wasser zersetzt werden.

		2 Mol.		1 Mol.		2 Mol.
Weingeist	+	Schwefelsäure	=	Aetherschwefelsäure	+	Wasser
C^4H^5O, HO	+	$2\,HO, SO^3$	=	$(C^4H^5O, SO^3 + HO, SO^3)$	+	$2\,HO$

und

				2 Mol.		2 Mol.
Aetherschwefelsäure	+	Weingeist	=	Aether	+	Schwefelsäure
$(C^4H^5O, SO^3 + HO, SO^3)$	+	C^4H^5O, HO	=	$2\,C^4H^5O$	+	$2\,HO, SO^3$.

Der Aether (gewöhnlicher Aether, Aethyläther, Vitriolnaphta, Schwefeläther, weil zu dessen Darstellung meistens Schwefelsäure verwendet wird) stellt eine farblose, sehr bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlich durchdringendem, erfrischendem Geruch dar, welche bei 35° siedet und ein spec. Gewicht von 0,736 besitzt. Der Aether bewirkt bei seiner Verdunstung eine bedeutende Temperaturerniedrigung; er ist sehr entzündlich und brennt mit leuchtenderer Flamme als der Weingeist. Beim Einathmen erzeugt er Betäubung und Besinnungslosigkeit, er wurde deshalb früher bei Operationen als betäubendes (anästhetisches) Mittel verwendet.

Die zusammengesetzten Aetherarten zeichnen sich durch eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit des Geruchs aus; so riecht das ameisensaure Aethyloxyd (C^4H^5O, C^2HO^3) nach Pfirsichkernen, das buttersaure Aethyloxyd ($C^4H^5O, C^8H^7O^3$) nach Arrak, das essigsaure Amyloxyd ($C^{10}H^{11}O, C^4H^3O^3$) nach dem Aroma der Bergamottbirne etc.

Das önanthylsaure Aethyloxyd (Oenanthäther) ($C^4H^5O, C^{14}H^{13}O^3$) findet sich im Fuselöl des Weins, des Getreidebranntweins, in den Quittenschalen. Diesem Körper verdanken alle Weine ihren eigenthümlichen Weingeruch, wodurch sie sich von andern gegohrenen Fruchtsäften unterscheiden. Das Bouquet einzelner Weine rührt von andern zusammengesetzten Aetherarten her.

In dem ätherischen Oel der *Gaultheria procumbens* (Wintergreenöl) findet sich das salicylsaure Methyloxyd ($C^2H^3O, C^{14}H^5O^5$).

Die Verbindungen der Haloïdkörper mit den Alkoholradikalen sind ebenfalls als zusammengesetzte Aetherarten zu betrachten, und so bildet das Chloraethyl ($C^4 H^5 Cl$) (leichter Salzäther) eine schon bei 12° siedende, farblose, etwas knoblauchartig riechende Flüssigkeit.

Lässt man Chlor auf Aether ($C^4 H^5 O$) einwirken, so erhält man folgende Reihe von Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor:

$$C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 O \\ Cl \end{matrix} \right. \qquad C^4 \left\{ \begin{matrix} H^2 O \\ Cl^3 \end{matrix} \right.$$

$$C^4 \left\{ \begin{matrix} H^3 O \\ Cl^2 \end{matrix} \right. \qquad C^4 \left\{ \begin{matrix} H \quad O \\ Cl^4 \end{matrix} \right.$$

$$C^4 \quad Cl^5 O$$

Unterwirft man Chloraethyl ($C^4 H^5 Cl$) der Einwirkung des Chlors, so entstehen:

$$C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 Cl \\ Cl \end{matrix} \right. \qquad C^4 \left\{ \begin{matrix} H^2 Cl \\ Cl^3 \end{matrix} \right.$$

$$C^4 \left\{ \begin{matrix} H^3 Cl \\ Cl^2 \end{matrix} \right. \qquad C^4 \left\{ \begin{matrix} H \quad Cl \\ Cl^4 \end{matrix} \right.$$

Eine Flüssigkeit, welche ein Gemenge dieser Chlorsubstitute ist und durch Einwirkung des Chlors auf Chloraethyl unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes dargestellt wird, hat die merkwürdige Eigenschaft, bei localer äusserer Anwendung die Nerven unempfindlich zu machen, und wird deshalb als schmerzstillendes Mittel unter dem Namen *Aether anaestheticus* statt des Chloroforms verwendet.

Bei der fortgesetzten Einwirkung des Chlors auf Chloraethyl wird endlich aller Wasserstoff durch Chlor substituirt und es resultirt Chlorkohlenstoff ($C^4 Cl^6$), welcher als eine feste, krystallinische, sublimirbare, kampferartig riechende Substanz auftritt.

Durch Oxydation entsteht aus dem Weingeiste der Aldehyd (siehe S. 310 und 326). Dieser kann als Oxydhydrat eines neuen Radikals betrachtet werden, welches den Namen Acetyl erhielt. Der Aldehyd bildet mit Ammoniak einen farblosen, harten, das Licht stark brechenden, in Rhomboëdern krystallisirten Körper. Durch Oxydation geht der Aldehyd in Essigsäure (Acetylsäure) ($H O, C^4 H^3 O + O^2 = H O, C^4 H^3 O^3$).

Lässt man auf Weingeist längere Zeit Chlor wirken, so entsteht das dem Aldehyd correspondirende Chloracetyloxydhydrat (HO, C^4Cl^3O), in welchem aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist und welcher den Namen Chloral erhielt.

Das höchste Oxyd dieses Chloracetyls ist die Chloressigsäure ($HO, C^4Cl^3O^3$), welche die der Essigsäure analoge Verbindung ist.

Durch die Einwirkung oxydirender Körper auf den Holzgeist (Methylalkohol) entsteht die Ameisensäure ($HO, C^2H^3O + O^4 = HO, C^2HO^3 + 2HO$), welche als das Hydrat des höchsten Oxyds eines neuen Radikals des Formyls (C^2H) betrachtet wird.

Durch Substitution des Wasserstoffs in der wasserfreien Ameisensäure durch Chlor entsteht das als anästhetisches Mittel verwendete Chloroform (Formylchlorid) (C^2HCl^3). Dieses stellt eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit, von süsslichem Geschmack, einem spec. Gewicht von 1,48 und einem Siedpunkt von 60° dar.

Es besteht auch eine dem Chloroform correspondirende Jodverbindung dieses Formyls, das Jodoform (C^2HJ^3), welches gelbe, sublimirbare, krystallinische, nach Safran riechende Schuppen bildet.

Gepaarte Ammoniake, Amide, Nitrile.

Unter der Bezeichnung: zusammengesetzte oder gepaarte Ammoniake versteht man Molecüle, welche nach dem Typus des Ammoniaks constituirt sind, in welchen aber theilweise die vollständige Substitution des Wasserstoffs durch andere Elemente oder durch zusammengesetzte Radikale, besonders durch die Alkoholradikale eingetreten ist (siehe S. 240). Diese Ammoniake schliessen sich in ihrem chemischen Verhalten dem Ammoniak vollständig an und in ihren Salzen ist ebenfalls ein nach dem Typus des Ammoniums gebildetes Molecül enthalten.

Einzelne dieser zusammengesetzten Ammoniake werden fertig gebildet angetroffen, so besonders das Trimethylamin ($N, 3\,C^2H^3$) in der Häringslacke, im Mutterkorn, im *Chenopodium vulvaria* etc. Ferner bilden sich derartige Molecüle sowohl bei der Fäulniss, als auch bei der trockenen Destillation organischer stickstoffhaltiger Verbindungen. Da dieselben im Geruch, chemischen Verhalten etc. so viel Aehnlichkeit mit dem Ammoniak zeigen, so sind sie bisher oft übersehen und ihre Verbindungen mit den Ammoniaksalzen verwechselt worden. Ihre Entdeckung (durch *A. W. Hofmann* und *Wurtz*) war eine der wichtigsten im Gebiete der neueren Chemie.

Die Salze der gepaarten Ammoniake können auf mehrfache Weise dargestellt werden, so z. B. durch Einwirkung von Ammoniak auf die gepaarten Aetherarten:

1 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Jodaethyl = Aethylammoniumjodid

$$NH^3 + C^4H^5J = N\begin{matrix}H^3\\C^4H^5\end{matrix}J;$$

ferner:

2 Mol. Ammoniak u. 2 Mol. Jodaethyl = 1 Mol. Biaethylammoniumjodid u. 1 Mol. Jodammonium

$$2\,NH^3 + 2\,C^4H^5J = N\left\{\begin{matrix}H^2\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}J + NH^4J;$$

ferner:

4 Mol. Ammoniak u. 4 Mol. Jodaethyl = 1 Mol. Tetraaethylammoniumjodid u. 3 Mol. Jodammonium

$$4\,NH^3 + 4\,C^4H^5J = N\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}J + 3\,NH^4J.$$

Gepaarte Ammoniake können ferner durch Erhitzen von cyansauren (oder cyanursauren) Aetherarten mit Kalihydrat dargestellt werden, wobei der Wasserstoff des Hydratwassers des letzteren mit dem Aetherradikal zu einem zusammengesetzten Ammoniak zusammentritt, anderseits der Kohlenstoff der Cyansäure mit sämmtlichem Sauerstoff der auf einander wirkenden Körper Kohlensäure und diese mit dem Kali kohlensaures Kali bildet.

$$\text{Cyansaures Methyloxyd } (C^2H^3O,\ C^2NO) \left\{ \begin{array}{l} C^2 \\ N \\ O \\ C^2H^3 \\ O \end{array} \right. \begin{array}{l} \\ N\,{}^{H^2}_{C^2H^3} \\ \\ \\ 2\,CO^2 \end{array} = \text{Methylamin}$$

$$\text{Kalihydrat } (2\,KO,\ HO) \left\{ \begin{array}{l} H^2 \\ O^2 \\ 2\,KO \end{array} \right. \begin{array}{l} \\ \\ 2\,KO \end{array} \Bigg\} = \text{2 Mol. kohlensaures Kali}$$

Wie beim Erwärmen von Ammoniaksalzen mit Kalk diese in der Art zersetzt werden, dass neben der Bildung eines Kalksalzes und von Wasser Ammoniak frei wird, so treten bei der Einwirkung des Kalks auf die Salze der gepaarten Ammoniake diese auf; z. B.:

Aethylammoniumjodid + Kalk = Aethylamin + Wasser + Jodcalcium

$$N\,{}^{H^3}_{C^4H^5}J + CaO = N\,{}^{H^2}_{C^4H^5} + HO + CaJ.$$

Die zusammengesetzten Ammoniummolecüle sind für sich nicht bekannt, aber ausser ihren Salzen können deren Oxyde dargestellt werden. Diese sind feste, in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche, zerfliessliche, höchst ätzende Körper, welche dem Kalihydrat sehr ähnlich sind und wie dieses gleichfalls rasch aus der Luft Kohlensäure anziehen. Sie sind nicht flüchtig, die gepaarten Ammoniake dagegen flüchtig. Beim Erhitzen werden die ersteren zersetzt; z. B.:

das Tetramethylammoniumoxyd gibt Trimethylamin + Methyloxyd

$$N,\ 4\,(C^2H^3)\,O = N,\ 3\,(C^2H^3) \text{ und } C^2H^3O$$

das Tetraaethylammoniumoxyd gibt Triaethylamin + ölbildendes Gas u. Wasser

$$N,\ 4\,(C^4H^5)\,O = N,\ 3\,(C^4H^5) + C^4H^4 + HO$$

Ferner können die Alkoholradikale auch mit Arsen, Antimon, Zinn, Zink, Wismuth verbunden werden; es entstehen daraus ebenfalls dem Ammoniak und Ammonium ähnlich constituirte Molecüle, in welchen aber der Stickstoff durch die angegebenen Metalle, der Wasserstoff durch die Alkoholradikale ersetzt ist.

Die erste derartige höchst merkwürdige Verbindung wurde von *Bunsen* entdeckt und Kakodyl genannt; es ist dieses die Verbindung von 1 At. Arsen mit 2 Mol. Methyl (As, 2 $[C^2H^3]$).

Die Sauerstoffverbindung dieses zusammengesetzten Radikals

bildet sich bei der Einwirkung von arseniger Säure auf essigsaure Salze:

2 Mol. essigs. Natron:	$C^8H^6O^6, 2NaO$	1 Mol. Kakodyloxyd	As, C^4H^6O
1 „ arsenige Säure:	$As\ O^3$	2 „ kohlens. Natron	$C^2\ O^4, 2NaO$
		2 „ Kohlensäure	$C^2\ O^4$
	$AsC^8H^6O^9, 2NaO$		$AsC^8H^6O^9, 2NaO$

Die gegenseitige Einwirkung der Essig- und arsenigen Säure auf einander ist ein höchst empfindliches Reagens zur gegenseitigen Nachweisung dieser beiden Körper, indem das auftretende Kakodyloxyd sich selbst in den geringsten Mengen durch seinen äusserst heftigen, widerlichen, knoblauchartigen Geruch charakterisirt.

Das Kakodyloxyd bildet eine farblose, höchst giftige Flüssigkeit, welche an der Luft sich von selbst entzündet und mit weisser Flamme verbrennt.

Die Kakodylsäure ($HO, As, 2\,[C^2H^3]\,O^3$), welche durch Oxydation aus dem Kakodyloxyd entsteht und gleichfalls eine sehr arsenreiche Verbindung ist, zeigt merkwürdigerweise gar keine giftigen Eigenschaften (siehe S. 233).

Durch die Einwirkungen von Jodverbindungen der Aetherradikale auf Legirungen von Kalium oder Natrium mit Antimon, Zinn und Wismuth wurden in neuerer Zeit von *Löwig* eine Reihe sehr merkwürdiger, nach dem Typus des Ammoniaks und Ammoniums constituirter Verbindungen dargestellt, in welchen der Stickstoff durch die angegebenen Metalle ersetzt ist (siehe S. 241).

Auch die sogenannten Amide sind nach dem Typus des Ammoniaks zusammengesetzte Ammoniake, in welchen 1 At. Wasserstoff durch ein sauerstoffhaltiges Molecül substituirt ist, welches einer organischen Säure entspricht und von dieser sich durch 1 At. Sauerstoff, welches dasselbe weniger enthält, unterscheidet; durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser entstehen aus den Amiden die Ammoniumoxydsalze der entsprechenden organischen Säuren; z. B.

Oxamid + 2 Mol. Wasser = oxalsaures Ammoniumoxyd

$$N\begin{matrix}H^2\\C^2O^2\end{matrix} + 2\,HO = NH^4O,\ C^2O^3$$

Das S. 285 beschriebene Asparagin kann als das Amid der Aepfelsäure ($N\begin{matrix}H^2\\C^4H^2O^3\end{matrix}$) betrachtet werden, indem es durch die

Aufnahme von 2 Mol. Wasser in äpfelsaures Ammoniumoxyd übergeht.

Durch die Einwirkung des Kalihydrats auf Amide bildet sich das Kalisalz unter Entwickelung von Ammoniak; z. B.

Benzamid + Kalihydrat = benzoësaures Kali + Ammoniak

$$N\begin{matrix}H^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix} + KO, HO = KO, C^{14}H^5O^3 + NH^3$$

Von Interesse ist die Bildungsweise der Amide durch Einwirkung von Ammoniak auf die zusammengesetzten Aetherarten, wobei neben dem Amid der entsprechenden Säure auch Alkohol entsteht, z. B. Oxaläther und Ammoniak geben Oxamid und Weingeist:

oxalsaures Aethyloxyd + Ammoniak = Oxamid + Alkohol

$$C^4H^5O, C^2O^3 + NH^3 = N\begin{matrix}H^2\\C^2O^2\end{matrix} + C^4H^6O^2$$

Die sogenannten Nitrile bilden sich durch Zersetzung der Ammoniumoxydsalze derjenigen Säuren, welche im wasserfreien Zustande 3 At. Sauerstoff enthalten, indem sich das Salz in ein Nitril und 4 Mol. Wasser spaltet, z. B. benzoësaures Ammoniumoxyd gibt Benzonitril und Wasser:

benzoësaures Ammoniumoxyd = Benzonitril + 4 Mol. Wasser

$$NH^4O, C^{14}H^5O^3 = NC^{14}H^5 + 4HO$$

Uebrigens können die Nitrile auch als Cyanverbindungen organischer Radikale betrachtet werden, so das Benzonitril als Cyanphenyl ($C^{12}H^5$, C^2N).

Aus den Ammoniumoxydsalzen aller auf S. 289 angeführten Säuren können derartige Nitrile oder Cyanverbindungen gewonnen werden. Ihre Darstellung geschieht durch Destillation der Ammoniumoxydsalze oder indem man wasserfreie Phosphorsäure auf diese einwirken lässt, welche durch ihre Anziehung zum Wasser wirkt.

Anhydride (wasserfreie organische Säuren).

Einzelne organische Säuren können schon durch Anwendung von Wärme von ihrem Hydratwasser getrennt und auf diesem Wege ihre Anhydride dargestellt werden, so die wasserfreie Bernstein-, Milch-, Weinsäure etc. Bei den bei weitem meisten gelingt aber die Abscheidung des basischen Wassers auf diese Weise nicht.

Durch die Einwirkung des Phosphorchlorids (PCl^5) oder des Phosphoroxychlorids ($P\begin{matrix}O^2\\Cl^3\end{matrix}$) (beides Verbindungen, welche der Phosphorsäure correspondirend zusammengesetzt sind) auf die Salze der flüchtigen organischen Säuren bilden sich neben einem phosphorsauren Salze die Oxychloride dieser Säuren, d. h. Molecüle, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Säuren dieser Salze besitzen, in welchen aber 1 At. Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist. Z. B. Phosphoroxychlorid und essigsaures Natron geben phosphorsaures Natron und Acetyloxychlorid:

3 Mol. essigsaures Natron + 1 Mol. Phosphoroxychlorid

$$3\,(NaO,\ C^4H^3O^3) \quad + \quad P\begin{matrix}O^2\\Cl^3\end{matrix}$$

geben

1 Mol. dreibasisch phosphorsaures Natron + 3 Mol. Acetyloxychlorid

$$3\,NaO + PO^5 \quad + \quad 3\,(C^4H^3\begin{matrix}O^2\\Cl\end{matrix}).$$

Lässt man diese Oxychloride der flüchtigen organischen Säuren auf die Salze solcher Säuren einwirken, so wird bei Anwendung eines Salzes, welches die dem Oxychlorid entsprechende Säure enthält, die wasserfreie Säure neben dem Chlormetall gewonnen. Z. B. essigsaures Natron und Acetyloxychlorid geben wasserfreie Essigsäure und Chlornatrium:

1 Mol. essigsaures Natron + 1 Mol. Acetyloxychlorid

$$NaO,\ C^4H^3O^3 \quad + \quad C^4H^3\begin{matrix}O^2\\Cl\end{matrix}$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} \text{2 Mol. wasserfreie Essigsäure + 1 Mol. Chlornatrium} \\ 2\,C^4H^3O^3 \quad + \quad NaCl \end{array} \right.$$

Wendet man hingegen das Salz einer andern flüchtigen or-

ganischen Säure an, so entstehen neue Molecüle, welche als Doppelsäuren betrachtet werden können. So bildet sich durch die Einwirkung von Benzoyloxychlorid auf essigsaures Natron wasserfreie Benzoëessigsäure neben Chlornatrium:

1 Mol. essigsaures Natron + 1 Mol. Benzoyloxychlorid

$$Na\,O,\ C^4 H^3 O^3 \quad + \quad C^{14} H^5 \begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix}$$

geben

1 Mol. Benzoëessigsäure + 1 Mol. Chlornatrium

$$\left\{ \begin{matrix} C^{14} H^5 O^3 \\ C^4\ H^3 O^3 \end{matrix} \right\} \quad + \quad Na\,Cl$$

Natürlich kann die Benzoëessigsäure auch durch die Einwirkung von Acetyloxychlorid auf benzoësaures Natron dargestellt werden.

Die Darstellung der Anhydride auf diesem Wege und die Gewinnung dieser merkwürdigen Doppelsäuren verdanken wir *Gerhardt* und diese Entdeckungen gehören zu den interessantesten der neuern Chemie.

Das Schiesspulver.

Bekanntlich wird die Entdeckung des Pulvers dem Benediktinermönch *Berthold Schwarz*, welcher um das Jahr 1334 in Freiburg im Breisgau gelebt haben soll, zugeschrieben; auch hat diese Stadt die Entdeckung und den Entdecker durch ein Denkmal verherrlicht, obgleich mit Verletzung der geschichtlichen Wahrheit *).

Abgesehen davon, dass die Chinesen das Pulver noch viel früher gekannt haben sollen, finden wir bei einem Schriftsteller des achten Jahrhunderts, *Marcus Graecus,* in seinem *„liber ignium ad comburendos hostes“*, das vollständige Recept zum Pulver, indem er unter Anderm sagt **):

---

*) Sonderbarerweise wurde das Monument auf derselben Stelle errichtet, auf welcher früher das Denkmal eines Geschichtsforschers (*Rotteck's*) stand.

**) *Kopp's* Geschichte der Chemie. Band 3, S. 226.

„Das fliegende Feuer (Schiesspulver) wird auf folgende Art „dargestellt: Man nehme 1 Pfund lebenden Schwefel, 2 Pfund „Reben- oder Weidenholzkohle, 6 Pfund Salpeter; diese drei zer-„reibe man ganz fein in einem Gefässe von Marmor, hierauf lege „man das Pulver nach Belieben in eine fliegende oder in eine „donnererzeugende Tunica (Rakete oder Petarde).“

Dieses Pulver würde demnach aus

66,6 % Salpeter,
22,3 „ Kohle und
11,1 „ Schwefel

bestehen und annähernd die Zusammensetzung des chinesischen Pulvers besitzen, welches *Prechtl* aus

61,5 % Salpeter,
23,1 „ Kohle und
15,4 „ Schwefel

zusammengesetzt fand.

Diese Vorschrift zur Pulverbereitung ging in die Schriften von *Albertus Magnus*, Grafen von Bollstädt über, welcher Dominikanermönch und einige Zeit Erzbischof von Regensburg war, dann aber, um in Ruhe der Wissenschaft leben zu können, diese Stelle niederlegte und in ein Kloster zu Köln ging.

Ein Zeitgenosse von ihm, *Roger Baco*, ein englischer Franziskanermönch, welcher der erste Schriftsteller über Chemie in Europa war und 1284 in Oxford nach vielfachen Verfolgungen und Einkerkerungen wegen Zauberei starb, erwähnt des Pulvers als einer bekannten Sache; nur ist die Vorschrift, welche er mittheilt, nicht verständlich, indem er sie entweder absichtlich in mystischer Form hielt, oder weil dieselbe durch Fehler der Abschreiber unverständlich wurde; die Vorschrift lautet: *„Sed tamen „salis petrae Luru. Vopo Vir Can Utrict Sulphuris et sic facies „tonitrum et coruscationem, si scias artificium.“* In einer andern Lesart heisst es: *luru mope can ubre;* diese wäre eine Versetzung von *carbonum pulvere* und entspräche den Bestandtheilen des Pulvers, aber ohne Angabe der Mengenverhältnisse.

Die Grösse der Wirkung des Pulvers, als eines Gemenges von Salpeter, Kohle und Schwefel, hängt davon ab, dass bei der Explosion in längerer oder kürzerer Zeit sich gasförmige Körper

bilden und dass diese, je nach der dabei auftretenden höheren oder niedereren Temperatur, einen grösseren oder minder grossen Raum einnehmen. Fasst man diese Verhältnisse genauer ins Auge, so ergibt sich, dass die bei der Explosion auftretende Wirkungsgrösse abhängig ist:

1) Von der Raschheit des Abbrennens des Pulvers.

   Diese ist durch die Mengung, durch die Beschaffenheit der Kohle und durch die Form des Pulverkorns bedingt;

2) von der Menge der entwickelten Gase;

3) von der Temperatur dieser Gase.

   Die beiden letzteren Punkte sind von der richtigen Beschaffenheit der Mengung abhängig.

Bei dem Schiessen von Projectilen ist wohl zu beachten, dass nur derjenige Theil der entwickelten Gase zur Wirkung kommt, welche gebildet werden, so lange die Kugel den Lauf noch nicht verlassen hat; je langsamer somit ein Pulver abbrennt, desto mehr Gase werden erst nach diesem Zeitpunkt entwickelt und gehen in ihrer Wirkung auf das Projectil verloren.

Die Theorie des chemischen Vorgangs bei der Explosion des Pulvers setzt voraus, dass das Kalium des Salpeters sich mit dem Schwefel zu Schwefelkalium verbinde, die Kohle durch den Sauerstoff des Salpeters oxydirt und der Stickstoff frei werde:

$$\begin{array}{ccccccc} KO, & NO^5 & + & S & + & 3\,C \\ \dot{K}\dot{S} & + \dot{N} & + & & & 3\,\dot{C}O^2 \end{array}$$

Demnach verlangt die Theorie die Pulverbestandtheile in folgenden Mengen:

1 Mol.	Salpeter	=	101
1 At.	Schwefel	=	16
3 „	Kohlenstoff	=	18
			135.

Die procentische Zusammensetzung wäre somit:

Salpeter	=	74,81
Schwefel	=	11,86
Kohle	=	13,33
		100,00 *).

Berechnet man aus diesen Mengenverhältnissen das Gewicht der bei Anwendung von 100 Grm. Pulver bei der Explosion auftretenden Kohlensäure und des Stickgases, so liefert:

1 At. Kohlenstoff (= 6) 1 Mol. Kohlensäure (= 22). Somit 13,33 Kohle (Kohlenprocente des Pulvers) . . . = 48,80 Grm. Kohlensäure;

es ergeben ferner:

da in 1 Mol. Salpeter (= 101) 1 At. Stickstoff (= 14) enthalten ist, 74,81 Salpeter (Salpeterprocente des Pulvers) . . . . . = 10,30 Grm. Stickstoff

zusammen: 59,10 Grm. Gase.

Da nun 1,9814 Grm. Kohlensäure = 1 Liter (1000 C. C.) bei 0° und 0,760 M. Barometerstand sind (siehe S. 78), so entsprechen 48,8 Grm. Kohlensäure . . . . . = 24,60 Liter.

Da ferner das Gewicht eines Liters Stickgases 1,2609 Grm. beträgt (siehe S. 53), so entsprechen 10,3 Grm. Stickgas . . . . . = 8,17 Liter;

so müssten 100 Grm. Pulver . . . = 32,77 Liter Gase bei 0° und bei 0,760 M. Barometerstand liefern.

Bei der Annahme, dass 1 Liter Wasser 1000 Grm. wiegt, beträgt das Gewicht von 1 Liter Pulver 900 Grm. *(Gay-Lussac)*; es würde folglich 1 Liter Pulver bei der Explosion 295 Liter Gas von 0° geben.

*) Diese Zahlen ergeben sich aus obigen Atomgewichten in folgender Weise:

$$\frac{101 \cdot 100}{135} = 74{,}81$$

$$\frac{16 \cdot 100}{135} = 11{,}86$$

$$\frac{18 \cdot 100}{135} = 13{,}33$$

Die bei der Explosion auftretende Wärme wird in der Regel zu 1200° angegeben. Mit Zugrundelegung des Ausdehnungscoëfficienten der Gase von 0,00366 für jeden Temperaturgrad würde sich für 100 Grm. Pulver nach obiger Annahme ergeben:

$$32{,}77\ (1 + 0{,}00366 \cdot 1200^0) = 176 \text{ Liter Gase}$$

oder für 1 Liter Pulver . . . = 1584 „ „

somit erfolgt eine 1584-fache Raumvermehrung bei der Explosion des Pulvers.

In der Wirklichkeit geht die Zersetzung des Pulvers nicht in der Weise vor sich, wie es die Theorie verlangt; so findet sich unter den Gasen stets Kohlenoxyd. *Gay-Lussac* fand die Gase des Pulvers bestehend aus:

53 % Kohlensäure,
42 „ Stickstoff und
5 „ Kohlenoxydgas.

Indem nämlich die bei der Explosion zuerst gebildete Kohlensäure mit glühender Kohle in Berührung kommt, wird ein Theil derselben zu Kohlenoxydgas reducirt. Ferner bildet sich immer schwefelsaures Kali und zwar um so mehr, je mehr Salpeter der Pulversatz enthält; dagegen tritt die Menge des Schwefelkaliums zurück; ferner bilden sich auch statt Einfach-Schwefelkalium die höheren Schwefelungsstufen dieses Metalls. Endlich findet sich immer auch kohlensaures Kali, dessen Bildung mit der Entstehung der höheren Sulphurete des Kaliums zusammenhängt ($2\,KS + CO^2 + O$ [aus dem Salpeter] gibt $KO, CO^2 + KS^2$).

Bunsen *) fand ein preussisches Jagdpulver zusammengesetzt aus:

Salpeter		0,39261 Grm.	=		80,029 %
Schwefel		0,05092 „	=		10,379 „
Kohle, bestehend aus	Kohlenstoff	0,04603	= 0,04705 „	9,382	= 9,592 „
	Wasserstoff	0,00019		0,039	
	Sauerstoff	0,00079		0,162	
	Asche . . .	0,00004		0,009	
			0,49058 Grm.		100,000 %

*) Aus dessen demnächst erscheinenden Werke über „Gasuntersuchungen“ vom Herrn Verfasser mir freundschaftlichst mitgetheilt.

Dieses Pulver brachte er in folgender Vorrichtung zur Explosion: Eine starke Glasröhre *A*, Fig. 119, wurde bei *B* zu einem engen geschlossenen Theile ausgezogen, und auf den Boden desselben das gewogene Pulver *a* gebracht, dann ein Propf *b* von geschmolzenem Natronalaun, welcher im heissen Zustande weich und knetbar ist, fest aufgesetzt. Durch die Wandungen der kleinen Pulverkammer und daher auch durch das Pulver ging ein feiner Platindraht *c c*. In die Mitte der Röhre *A* wurde ein aus dünnem Stahl gefertigter federnder Körper *d* von der Form einer Tulpe mit fünf Blättern eingeschoben; dieser hatte den Zweck, bei der Explosion den Stoss des Propfs auf die Glasröhre zu vermindern und das Zerspringen derselben zu verhüten. Hierauf wurde die Glasröhre bei *e* ausgezogen, mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht, luftleer gepumpt und dann bei *e* zugeschmolzen. Da der Propf *b* luftdicht auf dem Pulver aufsass, so war natürlich eine kleine Menge atmosphärischer Luft mit eingeschlossen. Die Explosion geschah dadurch, dass der mit beiden Polen einer galvanischen Batterie in Berührung gebrachte und dadurch zum Glühen erhitzte Draht *c* das Pulver entzündete. Nach der Explosion wurde die Spitze *e* unter Quecksilber abgebrochen, die Gase in einer graduirten Röhre aufgesammelt, gemessen und analysirt.

Um die Pulverrückstände zu untersuchen, wurde eine grössere gewogene Quantität desselben Pulvers durch allmähliges Eintragen in eine aufrecht stehende, unten geschlossene und an diesem Theil in glühenden Zustand versetzte Röhre verpufft und dann die Masse analysirt.

Bunsen erhielt für 0,491 Grm. preussisches Jagdpulver:

Stickstoff	43,49 C. C.	=	0,054 Grm.
Kohlensäure	46,91 „	=	0,092 „
Kohlenoxydgas	9,60 „	=	0,012 „
	= 100,00 C. C.	Gase bei 0° und	

0,760 M. Barometerstand.

Pulverrückstand	Schwefelsaures Kali	=	0,151 Grm.
	Kohlensaures Kali .	=	0,136 „
	Schwefelkalium . .	=	0,010 „
	Unverbrannte Kohle	=	0,005 „
			0,460 Grm.

Daraus würde sich für 100 Grm. Pulver berechnen:

Stickstoff	11,1 Grm.	=	8,8 Liter
Kohlensäure . . .	18,4 „	=	9,5 „
Kohlenoxydgas . .	1,0 „	=	1,9 „
			20,2 Liter.

Nach der Theorie hätten aber 100 Grm. dieses Pulvers geben müssen:

Stickstoff	10,9 Grm.	=	8,8 Liter
Kohlensäure . . .	34,2 „	=	17,3 „
			26,1 Liter,

demnach 5,9 Liter = 22 Volumprocente weniger, als die Theorie verlangt.

Die Differenz zwischen diesem beobachteten und dem berechneten Gasvolumen trifft mithin nur die Kohlensäure, indem die Analyse das Stickgas in dem Verhältniss ergeben hatte, wie dies der Theorie entspricht.

Berechnet man das Volumen der Kohlensäure, welche im Pulverrückstand als kohlensaures Kali gefunden wurde, so ergibt diese für 100 Grm. 8,8 Grm. oder 4,4 Liter. Die bei der Explosion gebildete Gesammtmenge der Kohlensäure = 13,9 Liter betrug somit nur 3,4 Liter weniger, als die Theorie verlangt.

In diesen Berechnungen ist die Kohle des Pulvers als reiner Kohlenstoff angenommen worden; dieses ist nun niemals der Fall, sondern der Kohlenstoffgehalt der Kohle verschiedener Pulversorten schwankt zwischen 60 und 94%, folglich betragen Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Asche 16—32% (siehe S. 299). Der Wasserstoff bildet bei der Explosion Wasser; hierbei wird eine bedeutende Wärme entwickelt und dadurch die Intensität der Wirkung vermehrt.

Ausserdem enthält das Pulver immer hygroscopisches Wasser; seine Menge kann durch Austrocknen bestimmt werden. Nach den gewöhnlichen Angaben soll dieses unter der Luftpumpe über Schwefelsäure (siehe S. 86) oder bei 100° geschehen; aber das Pulver gibt unter der Luftpumpe sein hygroscopisches Wasser nicht vollständig ab, wie die Untersuchungen folgender Pulversorten zeigten:

	Kanonenpulver				Jagdpulver	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	badisches	preussisches	bayerisches	französisches	in Carlsruhe gekauftes	englisches
verloren unter der Luftpumpe . .	0,37%	0,54%	0,47%	0,56%	0,70%	0,61%
bei 100° . . .	0,40 „	0,65 „	0,42 „	0,19 „	0,41 „	0,47 „
Summe des hygroscopischen Wassers	0,77%	1,19%	0,89%	0,75%	1,11%	1,08%

Ausser diesem hygroscopischen Wasser enthält aber das Pulver noch eine geringe Menge Wasser, welches zwar auch nur durch adhäsive Anziehung, aber mit so bedeutender Kraft gehalten wird, dass dasselbe selbst bei einer Temperatur von 190°, bei welcher schon bedeutende Mengen von Schwefel sublimiren, nicht abgegeben wird.

Folgende Pulversorten, welche nach einer später anzugebenden Methode der Untersuchung analysirt wurden, ergeben diese Wassermenge zu 0,90 — 3,6 % und zeigten folgende Zusammensetzung:

	Kanonenpulver				Jagdpulver	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	badisches	preussisches	bayerisches	französisches	in Carlsruhe gekauftes	englisches
Salpeter	72,94%	73,58%	72,58%	73,74%	76,95%	79,36%
Schwefel	12,01 „	12,45 „	12,62 „	13,60 „	11,52 „	10,63 „
Wasser	2,16 „	1,89 „	1,62 „	2,88 „	3,60 „	0,90 „
Kohle C.	10,65 „	10,12 „	11,73 „	10,29 „	9,58 „	8,76 „
Kohle H.	0,50 „	0,63 „	0,73 „	0,58 „	0,48 „	0,60 „
Kohle N. u. Asche .	1,74 „	1,33 „	0,72 „	—	—	—
	100,00%	100,00%	100,00%	101,09%	102,13%	100,25%

Diese geringen Wassermengen sind entweder im Salpeter enthalten oder werden vom Pulver bei seiner Darstellung gebunden, wobei die Kohle und der Salpeter zusammen eine Stärke der adhäsiven Wirkung für diese Wassermenge bedingen, welche die Kohle für sich nicht besitzt; denn wenn man das Pulver auslaugt, den Salpeter also entfernt, so gibt der Rückstand bei 190° sämmtliches Wasser ab. Das französische Kanonenpulver und die beiden Sorten von Jagdpulver gaben in der Analyse einen Ueberschuss, wohl daher rührend, dass die berechneten Werthe für das vorhandene Wasser zu hoch sind; im englischen Jagdpulver, welches

für ganz vortrefflich gilt, scheint diese Wassermenge ein Minimum zu betragen.

In der Verschiedenheit der Zusammensetzung der zur Pulverfabrikation verwendeten Kohle liegt der Grund, dass in der Praxis so sehr verschiedene Mengungen für das Pulver eingeführt sind, wie dieses die folgenden Analysen von Schiesspulver verschiedener Völker zeigen, in welchen die Kohlenmenge von 9—23% schwankt.

Pulversorten.	Kohle.	Schwefel.	Salpeter.	Nach den Analysen von
Schwedisches Kriegspulver . .	9,0	16,0	75,0	*Meyer*
Württembergisches Flintenpulver	10,6	14,8	74,6	„
Gr. hessisches Kanonenpulver .	10,7	15,1	74,2	„
„ „ Flintenpulver . .	10,7	15,6	73,7	„
Hannöverisches Kriegspulver . .	10,8	18,0	71,2	„
Mailändisches Kriegspulver . .	11,9	11,9	76,2	„
Pulver von Grenelle	11,9	11,9	76,2	„
Italienisches Kriegspulver . . .	12,0	12,0	76,0	*Prechtl*
Dartford-Pulver	12,6	7,7	79,7	*Meyer*
Pulver von Curtis & Harvey . .	12,7	9,2	78,1	„
Württemberg. Kanonenpulver .	12,9	12,9	75,2	„
Oesterr. Musket- u. Stückpulver	13,1	11,3	75,6	„
Kurfürstl. hessisches Kriegspulver	13,3	13,4	73,3	„
Franz. Jagdpulver v. Angoulême u. Le Bouchet	13,5	9,6	76,9	*Prechtl*
Englisches von Watthom Abbey	13,7	10,1	76,2	*Ure*
Berner	14,0	10,0	76,0	*Meyer*
Miethen (1684)	15,9	9,0	75,1	„
Französ. rundes Pulver v. Essonne	16,0	10,0	74,0	*Prechtl*
Holländisches Kanonenpulver .	16,0	13,9	69,8	*Meyer*
Russisches Kanonenpulver . .	17,7	11,7	70,6	„
Italienisches Jagdpulver . . .	18,2	8,6	73,2	*Prechtl*
Pulver von Champy	18,9	4,8	76,3	*Meyer*
Chinesisches Pulver	23,1	15,4	61,5	*Prechtl*

Um ein Pulver von gleichen Eigenschaften zu erhalten, müsste man entweder stets die Pulverkohle analysiren und nach ihrer

Zusammensetzung den Zusatz der beiden andern Bestandtheile berechnen, ein Verfahren, welches sich zur Zeit im Grossen gewiss nicht ausführen liesse, oder aber man müsste eine Kohle von stets gleicher Zusammensetzung anwenden, und hierzu schlägt *Violette* den von ihm angegebenen Apparat vor, in welchem die Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf ausgeführt wird. Dieser Vorschlag verdient wohl Berücksichtigung.

Darstellung des Pulvers.

Diese umfasst folgende Operationen:

1) Die Zerkleinerung und vollständige mechanische Mengung der Materialien;

2) das Pressen des Pulvers, wodurch dessen Volumen um $^1/_4$ vermindert wird, somit in denselben Raum mehr Substanz zusammengedrängt wird, welche bei der Explosion Gas zu geben vermag;

3) das Körnen; dieses geschieht:

a) um eine Sonderung der Bestandtheile nach dem spec. Gewicht derselben bei dem Transport zu verhüten,

b) um die wasseranziehende Kraft des Pulvers zu vermindern, und zwar nimmt diese mit der Grösse des Korns ab,

c) um die Geschwindigkeit der Entzündung des Pulvers zu vermehren. Das Mehlpulver ist zwar entzündlicher, indem es sich schon bei 265—270° entzündet, das gekörnte erst bei 270—320° *(Violette)*, aber bei letzterem geht die Entzündung durch eine grössere Masse rascher vor sich, weil die Flamme in die Zwischenräume des Pulvers zu gelangen vermag, beim Mehlpulver kann dieses aber nicht stattfinden, sondern die Entzündung sich nur von Theilchen zu Theilchen fortpflanzen;

4) das Glätten; dieses geschieht, um dem Pulver Glanz und Festigkeit zu ertheilen und das Abfärben zu vermindern. Das Poliren wird ausgeführt, indem man das Pulver in Fässer füllt, welche um ihre Axe gedreht werden können. Die Dichtigkeit nimmt hierbei mit der längern Dauer des Umlaufs der Fässer zu, und so fand man z. B., dass das Gewicht einer Pulversorte,

verglichen mit einem gleichen Raumtheil Wasser vor dem Poliren = 0,810 war, und

sich nach	4stündigem	Umlauf	der	Fässer	auf	=	0,833
„	8 „	„	„	„	„	=	0,846
„	20 „	„	„	„	„	=	0,869
„	25 „	„	„	„	„	=	0,870
„	30 „	„	„	„	„	=	0,880
„	42 „	„	„	„	„	=	0,893

erhöhte. Die Entzündlichkeit nimmt aber durch das Glätten ab;

5) das Trocknen des Pulvers; dieses geschieht in geschlossenen, allmählig bis auf 50° erwärmten Räumen. Es ist hierbei wesentlich, dass das Trocknen langsam vor sich gehe, indem sonst leicht die Pulverkörner an Festigkeit verlieren und die Wasseranziehungsfähigkeit zunimmt.

Eigenschaften des Pulvers.

Das Pulver muss selbst unter der Loupe ein homogenes Ansehen zeigen, besonders darf sich nirgends auf den Körnern efflorescirter Salpeter finden. Die Farbe kann je nach der angewandten Kohle rothbraun, grau bis schwarz, muss aber immer eine gleichmässige sein. Das polirte Pulver hat mitunter einen bedeutenden spiegelnden Glanz, das unpolirte hingegen eine rauhe, glanzlose Oberfläche. Die Körner müssen die gehörige Festigkeit besitzen, beim Drücken knirschen und sich nicht leicht zerreiben lassen. Beim Reiben auf Papier darf dasselbe nicht abfärben, und beim Abbrennen auf demselben dieses nicht zu sehr geschwärzt, noch weniger aber durchgebrannt werden.

Das Schiesspulver entzündet sich durch heftigen Stoss, bei der Berührung mit einem glühenden Körper und durch den electrischen Funken.

Erhitzt man Schiesspulver vorsichtig an der Luft bis auf 250°, so entzündet sich der Schwefel, durch die frei werdende Wärme erhitzt sich die vorhandene Kohle und jetzt erst tritt die Zersetzung des Salpeters und somit Explosion ein. Aus diesem Grunde entzündet sich das Pulver im luftleeren Raum erst bei einer sehr hohen Temperatur; gewöhnlich wird angegeben, dass dieses gar nicht stattfinde. Desgleichen brennt ein Gemenge von

Kohle und Salpeter an der Luft erst bei der Temperatur ab, bei welcher Kohle an der Luft sich entzündet, also erst bei einer Temperatur von mindestens 340 °.

Violette fand bei direkten Versuchen:

Pulvergattungen.	Temperatur, bei welcher die Explosion eintrat. Pulver in eckigen Körnern.	Mehlpulver.
1) Minenpulver	270 ° . . .	265 °
2) Kriegspulver	276 ° . . .	266 °
3) Jagdpulver	280 ° . . .	268 °
4) „ (extra) . . .	320 ° . . .	270 °

Nro. 3 war sehr grobkörnig und enthielt Schwarzkohle, Nro. 4 feinkörnig und war mit einer sehr entzündlichen Rothkohle dargestellt, zeigte sich aber weniger entzündlich als sogar Nro. 1, sein Gehalt an Schwefel betrug aber nur 9 %, in ersterem hingegen 22 %.

Es ergibt sich somit, dass die Entzündlichkeit des gekörnten Pulvers nach der Mengung verschieden ist und zwischen 270 — 320 ° liegt, nicht aber beim Mehlpulver, welches überhaupt entzündlicher ist.

Die Entzündlichkeit des Pulvers ist demnach von der Qualität der Kohle, der Quantität des Schwefels, von der Körnung und der Politur abhängig. Ist daher ein Pulver probirt und analysirt, so muss bei der Uebernahme noch darauf gesehen werden, dass die Körner die vorgeschriebene möglichst gleichmässige Grösse besitzen, und dass bei einer vorgeschriebenen Mengung von zweierlei Korn jede Gattung in der richtigen Quantität sich finde.

Analyse des Schiesspulvers.

1) Bestimmung des hygroscopischen Wassers.

Eine gewogene Menge des Pulvers wird im Wasserbad so lange getrocknet, bis das Gewicht constant bleibt. Aus dem Gewichtsverlust wird die Menge des hygroscopischen Wassers berechnet.

Man kann sich zu diesem Zwecke am besten des *Rose*'schen Wasserbades, Fig. 120, bedienen, welches aus einem kupfernen, mit einer Thüre und doppelten Wänden versehenen Kasten besteht. In den Zwischenraum zwischen dem innern und äussern Kästchen wird Wasser gegossen und dieses durch eine unter den Apparat gestellte Lampe zum Sieden gebracht.

2) Bestimmung des Salpeters.

a) Eine bestimmte Quantität Pulver wird mit Wasser eine Zeit lang digerirt, wodurch der Salpeter gelöst wird. Man filtrirt sodann die Flüssigkeit und wäscht das auf dem Filtrum zurückbleibende Gemenge von Kohle und Schwefel so lange mit Wasser aus, bis ein vom Trichter ablaufender Tropfen der Flüssigkeit auf einem Platinbleche oder Uhrglas keinen Rückstand mehr lässt.

Die erhaltene Flüssigkeit wird in einer kleinen gewogenen Platinschale auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dieses Wasserbad, Fig. 121, besteht aus einem kupfernen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Gefässe, welches durch einen Deckel geschlossen wird, in welchem eine der Grösse der Platinschale entsprechende Oeffnung angebracht ist, in welche diese eingesetzt wird.

Das Wasser des Wasserbades wird in gelindem Sieden erhalten, und in dem Maasse wie die Flüssigkeit in der Platinschale verdunstet, von der erhaltenen Salpeterlösung nachgefüllt, schliesslich das Gefäss, welches das Filtrat enthielt, noch mit reinem Wasser ausgespült und dieses Waschwasser gleichfalls eingetragen. Das vollständige Austrocknen des Salpeters kann endlich über dem freien Feuer einer kleinen Spirituslampe vollendet und dieser dann gewogen werden.

Besser aber geschieht das Austrocknen in einem Apparat, welcher auch in andern Fällen, bei denen man höherer constanter Temperaturen bedarf, sehr anwendbar ist. Er besteht aus einem Luftbade, dessen Temperatur durch eine von *Al. Kemp* *) angegebenen Construction dadurch sich auf einer beliebigen Höhe erhält, dass die Menge von Gas, welche zu der denselben erwärmenden Lampe gelangt, regulirt wird.

Das aus Kupfer gefertigte Luftbad, Fig. 122, besitzt eine verschliessbare Thüre und wird am zweckmässigsten mit doppelten Wandungen versehen, um die durch Ausstrahlung eintretende Abkühlung zu vermindern. In der Decke des Kastens befinden sich zwei Oeffnungen zur Aufnahme eines Thermometers und der Vorrichtung *B* (in Fig. 123 in grösserem Maassstabe abgebildet) zur Regulirung des Gasstroms. Diese besteht aus einer Glasröhre,

---

*) *Dingler's* Journal Band 117, S. 353, 1850.

deren cylindrisch erweiterter geschlossener Theil nach aufwärts gebogen ist. In ihr befindet sich etwas Quecksilber *a* und eine gewisse Menge Luft *b*. In diese Röhre geht eine engere *c*, welche bei *d* seitlich eine Oeffnung besitzt, in welche bei *e* das mittelst einer vulkanisirten Kautschukröhre zugeleitete Gas einströmt; diese Röhre ist durch eine Stopfbüchse *f* luftdicht aber beweglich in der weiteren Röhre befestigt. Das Gas strömt somit durch die Röhre *c*, tritt durch die Oeffnung *d* derselben aus, und gelangt durch die Oeffnung *g* und die Röhre *h* zur Lampe *i*. Durch die Ausdehnung der Luft *b* steigt das Quecksilber in dem längern Schenkel der Röhre in die Höhe nnd verkleinert die Oeffnung *d*, wodurch die Lampe weniger Gas erhält. Durch höhere oder niedere Stellung der Röhre *c* und somit geringere oder grössere Entfernung der Oeffnung *d* vom Niveau des Quecksilbers kann der Gasstrom so regulirt werden, dass das Luftbad die verlangte constante Temperatur zeigt. Zur Erreichung höherer Temperaturgrade kann man noch eine zweite Lampe unterstellen, die somit eine gewisse Menge von Wärme an das Luftbad abgibt; durch die erste Lampe geschieht dann eine fernere Erwärmung und Regulirung der Temperatur nach der oben angegebenen Weise.

Der erhaltene Salpeter kann nach vorgenommener Wägung auf einen Gehalt an Chlor in der beim Salpeter S. 323 angegebenen Weise geprüft werden. In der Regel wird hierbei die Flüssigkeit beim Zusatz des salpetersauren Silberoxyds braungelb gefärbt, indem das Wasser aus der Pulverkohle gewisse organische Verbindungen (humose Körper) auflöst, welche das Silbersalz zersetzen.

b) Die Salpeterbestimmung kann ferner auch nach der Methode von *Pelouze* (siehe S. 320) ausgeführt werden.

c) Endlich kann der Salpeter in der Art bestimmt werden, dass man 50 Grm. Schiesspulver mit etwa 200 Grm. heissen Wassers auslaugt, die Flüssigkeit in einen Cylinder filtrirt, welcher bis zu einer angebrachten Marke 500 C.C. Wasser fasst, den Rückstand auf dem Filtrum so lange auswäscht, bis die Lösung genau bis an die Marke reicht, dann die Flüssigkeit bis auf 15° abkühlen lässt, so viel Wasser nachfüllt als durch Zusammenziehung bei der Abkühlung und durch Verdunstung verloren ging und sie nun mit einem Aräometer prüft, dessen Scala so ein-

gerichtet ist, dass der Gehalt an Salpeter in Procenten abgelesen werden kann (Salpeterwage).

3) Bestimmung des Schwefels.

a) Eine mit Wasser ausgelaugte und dann wieder getrocknete Pulvermenge wird wiederholt mit Schwefelkohlenstoff behandelt, welcher den Schwefel löst; aus dem Gewichtsverlust wird der Schwefel berechnet. Diese Methode ist übrigens nicht genau, indem schon das Arbeiten mit einem so flüchtigen Körper, wie der Schwefelkohlenstoff ist, grosse Schwierigkeiten bietet; ferner weil immer geringe Mengen von Schwefel durch adhäsive Wirkung bei der Kohle zurückbleiben, und weil es denn doch auch möglich wäre, dass ein Theil des Schwefels in amorpher Form vorhanden sei, welcher in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist.

b) Gleiche Mengen (etwa 1,5—2 Grm.) Pulver, kohlensaures (schwefelsäurefreies) Natron und Salpeter werden mit 8 Grm. Kochsalz, welches vorher durch Erwärmen von seinem Zerknisterungswasser befreit wurde, in einem Platintiegel genau gemengt und geglüht. Hierbei verbrennt, ohne dass eine Explosion eintritt, die Kohle des Pulvers zu Kohlensäure, welche mit dem vorhandenen Kali kohlensaures Kali bildet; der Schwefel wird zu Schwefelsäure oxydirt, welche mit dem Kali und Natron zu schwefelsaurem Kali und Natron zusammentritt. Die erkaltete Masse wird nun in Wasser gelöst, die Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure angesäuert und die vorhandene Schwefelsäure durch eine Lösung von Chlorbaryum als schwefelsaurer Baryt gefällt. Dieser wird abfiltrirt, gewaschen, im Platintiegel geglüht, wobei das Filtrum vollständig verbrennt, gewogen und aus dessen Gewicht der Schwefel berechnet.

c) In die eine Kugel einer gewogenen zweikugeligen Röhre wird eine gewisse Menge ausgelaugten Pulvers gebracht und durch eine abermalige Wägung der Röhre das Gewicht desselben ermittelt; hierauf ein Strom von trockenem Wasserstoffgase darüber geleitet und in diesem der Schwefel durch Erwärmen in die zweite Kugel überdestillirt; dann die Röhre zwischen den beiden Kugeln zerschnitten und das den Schwefel enthaltende Stück gewogen. Hierauf löst man den Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Schwefelnatrium auf und wiegt zum zweitenmal, wodurch man das

Gewicht des Schwefels erhält. Diese von *Berzelius* angegebene Methode ist übrigens ebenfalls nicht genau und gibt stets eine zu geringe Schwefelmenge, weil mit dem Gasstrom etwas Schwefelgas uncondensirt entweicht, desgleichen auch immer etwas Schwefel von der Kohle durch adhäsive Wirkung zurückgehalten wird.

d) Der Salpeter und die Kohle des Pulvers werden direkt bestimmt, der Schwefel aus dem Verlust berechnet.

4) Bestimmung der Kohle.

a) Gewöhnlich wird der Schwefel und der Salpeter des Pulvers direkt bestimmt und die Kohle durch den Verlust gefunden.

b) Der gewogene ausgelaugte Pulverrest wird mit Einfach-Schwefelkalium digerirt, welches den Schwefel auflöst, und die zurückbleibende Kohle wird auf ein bei 100° getrocknetes, gewogenes Filtrum abfiltrirt, gewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und von dem Gewicht das Gewicht des Filtrums abgezogen.

c) Der mit Wasser ausgelaugte Rückstand wird nach der Methode der organischen Elementaranalyse verbrannt und der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt.

Methoden der Schiesspulveranalyse vom Verfasser.

1) Die erste dieser Methoden gibt allerdings nur annähernde Werthe und meistens einen zu geringen Schwefelgehalt, kann aber doch häufig brauchbar sein, indem sie einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Pulvers bietet, besonders hinsichtlich der Beschaffenheit der vorhandenen Kohle, zudem ist sie leicht auszuführen. Sie umfasst folgende Bestimmungen:

a) Bestimmung des hygroscopischen Wassers;

b) Bestimmung des Salpeters nach irgend einer der angegebenen Methoden;

c) Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts des Pulvers nach der Methode der organischen Elementaranalyse. Zu diesem Zweck wird eine bei 100° wohl getrocknete, gewogene Quantität des Pulvers (etwa 0,4 Grm.) mit Kupferoxyd gemengt und in eine etwas längere Verbrennungsröhre *a*, Fig. 124, in der Art eingefüllt, dass in den vordern Theil der Röhre eine

Schichte von mindestens 4″ metallischen Kupfers in Form von Drehspänen *b* *) eingebracht werden kann. Diese haben den S. 220 angegebenen Zweck der Reduction des aus dem Salpeter möglicherweise sich bildenden Stickoxyds. An die Verbrennungsröhre wird die Chlorcalciumröhre *c* gefügt, an diese eine kleine U-förmige Röhre *d*, welche mit Stücken von Bimsstein und zwischengestreutem braunem Bleihyperoxyd gefüllt ist, zur Zurückhaltung der durch die Verbrennung von Schwefel sich in geringer Menge immer bildenden schwefligen Säure (siehe S. 196), und an diese endlich der Kaliapparat *e*. Hierauf wird die Verbrennung auf die S. 272 beschriebene Weise ausgeführt.

Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre rührt von dem durch die Verbrennung des Wasserstoffs der Pulverkohle gebildeten und dem im Pulver enthaltenen Wasser her; aus diesem wird der Wasserstoff nach der S. 228 angegebenen Weise berechnet. Aus der Gewichtszunahme des Kaliapparats, welche von der entstandenen Kohlensäure herrührt, wird nach der S. 228 angegebenen Weise der Kohlenstoff gefunden.

d) Berechnung des Gehalts an Sauerstoff, Stickstoff und Asche. *Violette* hat eine Reihe von Analysen von Kohlenarten mitgetheilt, welche bei den Temperaturen von 150—1500° dargestellt wurden (siehe S. 299). Berechnet man aus diesen das Verhältniss des Wasserstoffs = 1 zu Kohlenstoff, Sauerstoff und Asche, so erhält man für die Verkohlungstemperaturen von 200—1100°:

---

*) Um diesen eine metallische Oberfläche zu ertheilen, bringt man sie in eine Glasröhre, erhitzt diese und leitet eine kurze Zeit einen Strom atmosphärischer Luft über dieselben; durch den Sauerstoff der letztern bildet sich an der Oberfläche der Späne eine dünne Schichte von Kupferoxyd; hierauf bringt man die Röhre in Verbindung mit einer Gasentbindungsflasche, in welcher Wasserstoffgas entwickelt wird, welches zuvor, um ausgetrocknet zu werden, durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre streichen muss. Das entstandene Kupferoxyd wird hierdurch wieder reducirt.

	Temperatur.		C	: O und N :	Asche.
Brände	200°		12,97	11,02	0,06
	210°		10,89	8,47	0,04
	220°		13,15	9,98	0,05
	230°		10,34	6,72	0,06
	240°		11,12	5,93	0,09
	250°		13,64	6,02	0,13
	260°		13,48	5,25	0,11
Rothkohle	270°		15,18	5,21	0,18
	280°		15,44	4,70	0,12
	290°	H = 1 :	14,55	4,40	0,12
	300°		17,22	5,15	0,13
	310°		19,23	5,69	0,19
	320°		15,23	4,36	0,11
	330°		15,81	4,61	0,10
Schwarzkohle	340°		17,07	4,53	0,18
	350°		18,48	4,45	0,14
	432°		41,63	7,74	0,58
	1023°		35,69	6,10	0,69
	1100°		48,93	8,10	0,72

Da nun durch die Elementaranalyse des Pulvers ebenfalls das Verhältniss des Wasserstoffs zur Kohle ermittelt wird, so kann der Gehalt an Sauerstoff, Stickstoff und Asche aus dieser Tabelle berechnet und der Werth in die Analysen eingeführt werden. Z. B.:

Ein badisches Kanonenpulver, in welchem 72,94 % Salpeter gefunden worden waren, hatte bei der Verbrennung gegeben:

C = 10,82
H = 0,73

somit Wasserstoff zu Kohlenstoff in dem Verhältniss von 1 : 15,6; dieses entspräche nach der *Violette*'schen Tabelle einer bei 320° dargestellten Kohle und diese enthielte:

	Wasserstoff :	Sauerstoff u. Stickstoff :	Asche
	1 :	4,36 :	0,11
somit d. gefund. Wasserstoff =	0,73 :	3,36 :	0,07

e) Das an 100 noch Fehlende wird als Schwefel angenommen. Das angegebene Pulver besässe somit folgende Zusammensetzung:

Salpeter			= 72,94
Kohle	Kohlenstoff	= 10,82	= 14,98
	Wasserstoff	= 0,73	
	Sauerstoff und Stickstoff	= 3,36	
	Asche	= 0,07	
Schwefel			= 12,08
			100,00.

2) Nach der zweiten Methode werden alle im Pulver vorkommenden Körper direkt bestimmt und nur der Sauerstoff, der Stickstoff und die Asche der Kohle aus dem Verlust berechnet.

a) Das wohlgetrocknete Pulver wird hierbei auf dieselbe Weise verbrannt, wie S. 353 beschrieben wurde, und der Kohlenstoff und Wasserstoff ermittelt. Da während des Mengens des Pulvers mit dem Kupferoxyd das Gemenge sehr leicht etwas Wasser aus der Luft anzieht, indem das Kupferoxyd eine sehr hygroscopische Substanz ist, so ist es gut, wenn man nach dem Füllen der Verbrennungsröhre diese in einem hölzernen Kästchen *a*, Fig. 118 Taf. XVI., mit heissem Sand umgibt und mit einer Handluftpumpe *b* in Verbindung bringt, um die Luft in der Verbrennungsröhre zu verdünnen. Nach einiger Zeit wird dann der Hahn *c* geöffnet, wodurch wieder Luft eintritt, welche aber, indem sie durch die mit Chlorcalcium gefüllte Röhre *d* strömt, getrocknet wird. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation kann der Inhalt der Verbrennungsröhre in kurzer Zeit vollständig getrocknet werden.

b) Ferner wird bei dieser Methode die mit Bleihyperoxyd gefüllte Röhre auch gewogen und aus der Gewichtszunahme, welche gleich dem Gewichte der zugetretenen schwefligen Säure ist ($PbO^2 + SO^2 = PbO, SO^3$), das Gewicht des Schwefels berechnet.

c) Durch die Verbrennung wird aus dem grössten Theil des vorhandenen Schwefels Schwefelsäure gebildet, welche mit dem Kali des Salpeters hauptsächlich zu schwefelsaurem Kali zusammentritt; ferner entsteht auch wohl etwas schwefelsaures Kupferoxyd. Ist die Schwefelmenge im Pulver geringer, als einem Mol. Schwefel auf ein Mol. Salpeter entspricht, wie dies bei den Jagdpulvern immer der Fall ist, so muss nothwendig neben dem schwefelsauren Kali auch eine gewisse Menge von halbkohlensaurem Kali

($\dot{K}^2\ddot{C}$) sich bilden. Durch diese Kohlensäure, welche in der Verbrennungsröhre zurückbleibt, fällt bei der Analyse derartiger Pulversorten die Bestimmung des Kohlenstoffs etwas, aber um ein sehr geringes zu niedrig aus. Der Inhalt der Verbrennungsröhre wird nun mit Wasser ausgelaugt, dann filtrirt und der Rückstand auf dem Filtrum so lange gewaschen, als ein Tropfen des Filtrats beim Verdunsten noch einen Rückstand lässt. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit einer Lösung von Chlorbaryum versetzt. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, im Platin- oder Porzellantiegel geglüht, aus dem Gewichte der darin enthaltene Schwefel berechnet und zu derjenigen Schwefelmenge addirt, welche aus der Gewichtszunahme der Röhre mit Bleihyperoxyd gefunden wurde.

Die Methode der Berechnungen kann allgemein auf folgende Weise gefasst werden:

Das Gewicht des Molecüls der erhaltenen gewogenen Verbindung (= Mol.) enthält das Gewicht des Atoms oder Molecüls der gesuchten Substanz (= y), verhält sich somit wie das bei der Analyse erhaltene Gewicht dieses Körpers (= t) zu x,

$$\text{also } x = \frac{y \cdot t}{\text{Mol.}}$$

und für 100 Gewichtstheile (= x^1) der analysirten Substanz, wenn das angewandte Gewicht = P ist:

$$x^1 = \frac{\frac{y \cdot t}{\text{Mol.}} \cdot 100}{P}$$

In den bei diesen Analysen gegebenen Fällen ist bei der

Kohlenstoffbestimmung	Mol.	(Kohlensäure)	=	22
	y	(Kohlenstoff)	=	6
Wasserstoffbestimmung	Mol.	(Wasser)	=	9
	y	(Wasserstoff)	=	1
Schwefelbestimmung:				
a) aus der Gewichtszunahme der Röhre mit Bleihyperoxyd	Mol.	(schweflige Säure)	=	32
	y	(Schwefel)	=	16

b) aus dem Gewichte des
schwefelsauren Baryts . . Mol. (schwefels. Baryt) = 116,5
y (Schwefel) = 16.

Was nun an 100 noch fehlt, ist der Sauerstoff, Stickstoff und die Asche. Z. B. das badische Kanonenpulver, nach dieser Methode analysirt, gab:

Kohlenstoff		=	10,65 %
Wasserstoff		=	0,74 „
Schwefel { aus der Gewichtszunahme des Bleihyperoxyds . .	0,49	=	12,01 „
Schwefel { aus dem schwefelsauren Baryt	11,52		
Salpeter		=	72,94 „
Sauerstoff, Stickstoff und Asche		=	3,66 „
			100,00 %.

Auf S. 345 wurde der kleinen Menge von Wasser Erwähnung gethan, welche in allen Pulversorten mit einer so grossen Festigkeit zurückgehalten wird, dass es selbst bei 190° nicht entweicht, wohl aber wenn der Salpeter zuvor ausgelaugt wird. Die Ermittelung dieser Wassermenge geschieht nun durch den Vergleich der Wasserquantität im ganzen und im ausgelaugten Pulver. Zu diesem Zwecke laugt man Pulver vollständig aus, trocknet den Rückstand bei 190° im Oel- oder in dem S. 350 beschriebenen Luftbade und analysirt diese nach der Methode der organischen Elementaranalyse. Nur muss hier das Austrocknen der gefüllten Verbrennungsröhre stets mittelst der Luftpumpe geschehen, denn der ausgelaugte und bei einer so hohen Temperatur getrocknete Rückstand nimmt sehr schnell wieder Wasser aus der Luft auf. Um die Verbrennung der Kohle vollständig zu bewirken, bringt man in den Grund der Verbrennungsröhre ein Gemenge von geschmolzenem und gepulvertem chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali mit Kupferoxyd, erwärmt dieses am Schluss der Operation, wobei durch das frei werdende Sauerstoffgas die letzten Reste von Kohle verbrannt werden.

Die Analyse des ausgelaugten Rückstandes des badischen Kanonenpulvers gab:

Kohlenstoff	= 40,38 %	oder auf 100 Pulver	=	10,92 %
Wasserstoff	= 1,88 „	„ „ 100 „	=	0,50 „

somit Wasserstoff zu Kohlenstoff wie 1 : 21,5, statt dass die Analyse des ganzen Pulvers 10,65 % Kohlenstoff auf 0,74 % Wasserstoff, somit ein Verhältniss von 1 : 15,6 gezeigt hatte. Zieht man nun von diesen 0,74 % Wasserstoff die 0,50 % ab, welche im ausgelaugten Rückstande gefunden wurden, so bleiben 0,24% Wasserstoff, welche zu Wasser verbunden im Pulver angenommen werden müssen; diese entsprechen aber 2,16 % $\left(\frac{9 \cdot 0,24}{1}\right)$ Wasser.

Nach dieser Methode sind die Analysen der S. 345 angeführten Pulversorten ausgeführt und die angegebenen Werthe für das Wasser berechnet worden.

ALPHABETISCHES REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

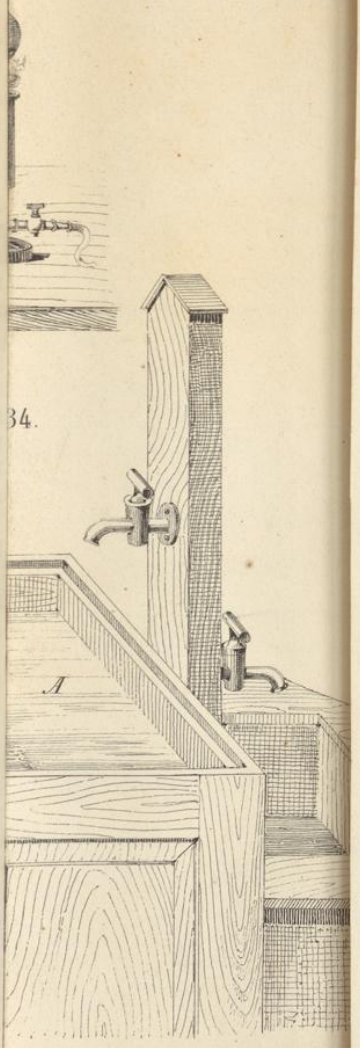
V.

W.

X.

Z.

VERZEICHNISS DER ABBILDUNGEN.



. 36.

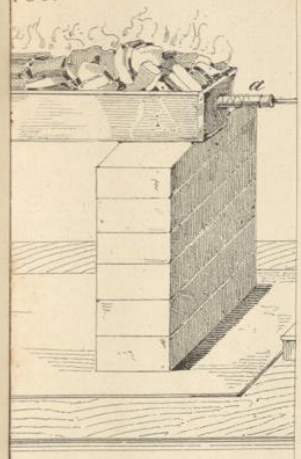


Fig. 38.

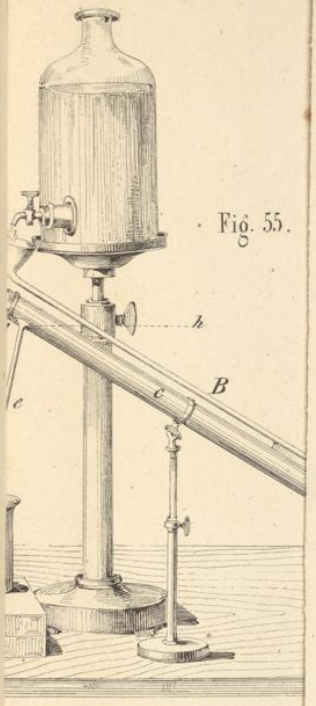
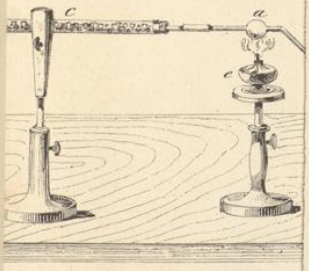


Fig. 55.

Fig. 53.



Fig

Fig 61

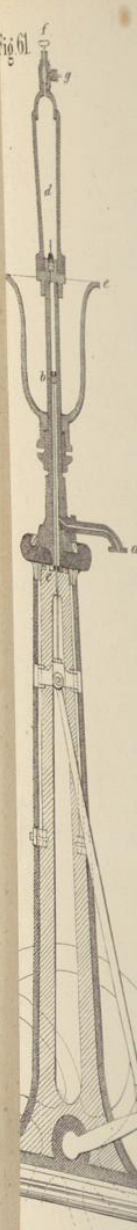
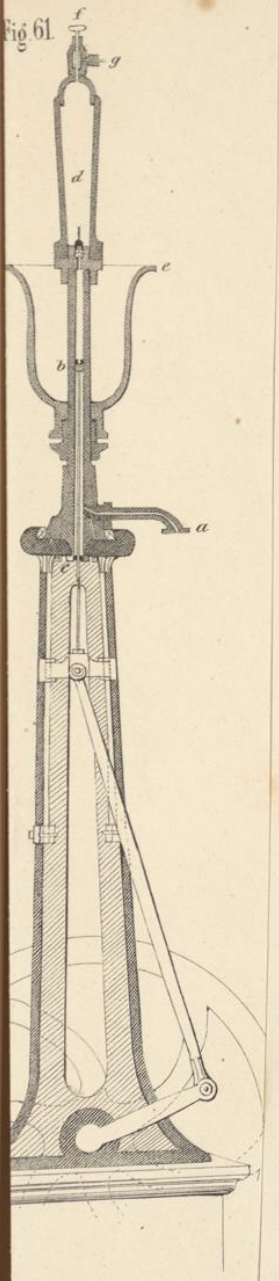


Fig. 61.



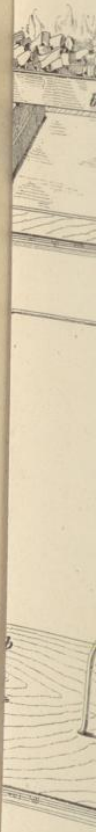


Fig. 64.

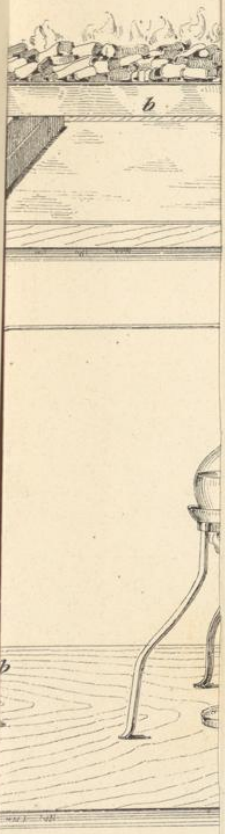
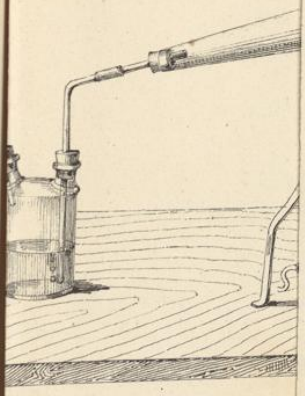
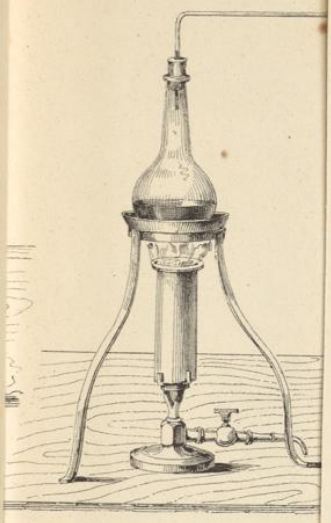
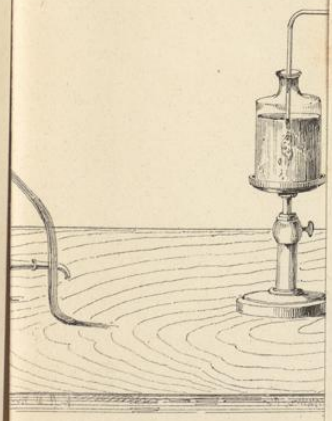


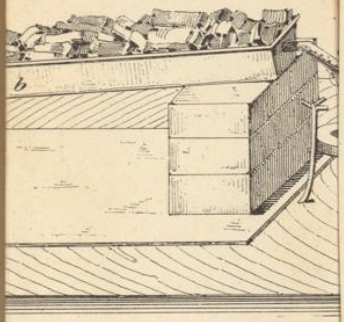
Fig. 67.

Fig. 71.









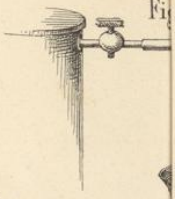
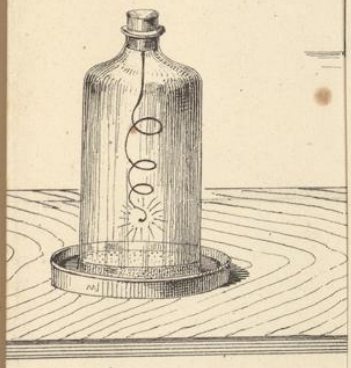
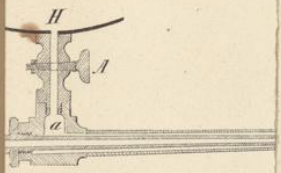


Fig. 80.



88.



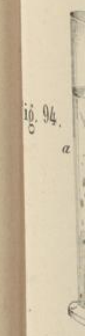


Fig.

Fig. 94.

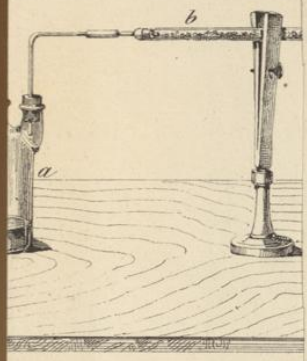


Fig. 103.

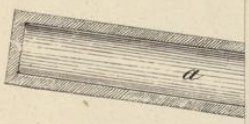
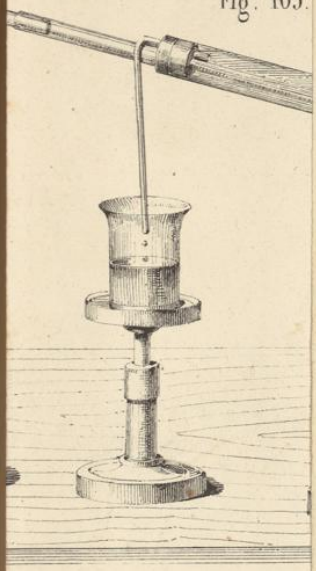


Fig. 105.



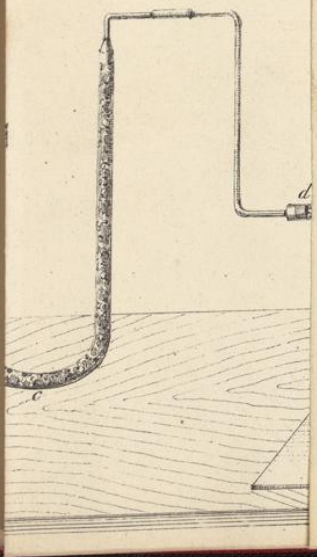
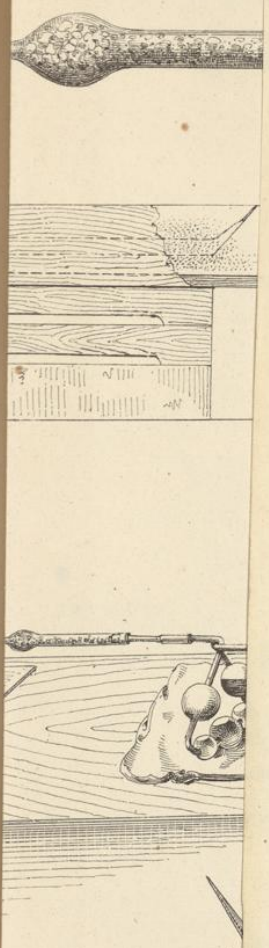


Fig. 108



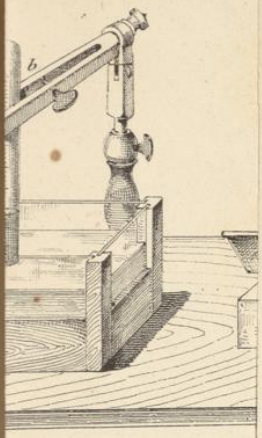


Fig. 114.

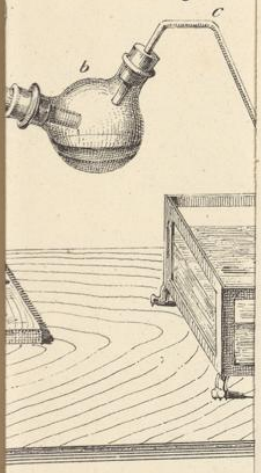


Fig.

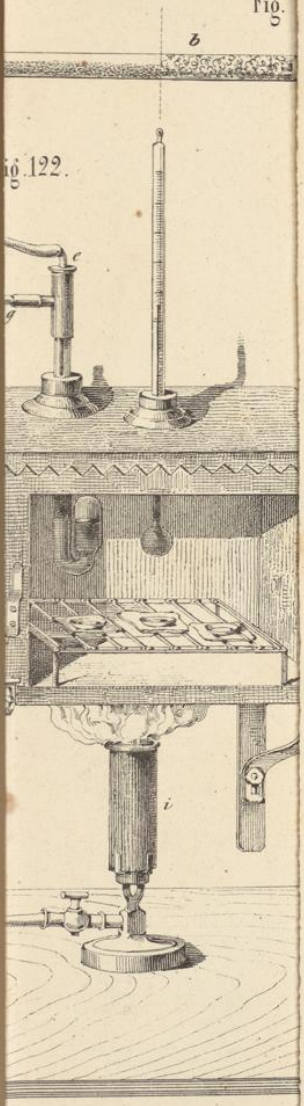


Fig. 122.